

ビイミダゾールを配位子とするロジウム複核錯体

Rhodium dinuclear complexes with biimidazole ligand

JIN LONG

2015

目次

第1章	序論	1
第2章	ビイミダゾールおよびビイミダゾレートを配位子とするカルボキシレート架橋ロジウム複核錯体の合成と物性	17
第3章	ビイミダゾール配位非架橋ロジウム複核錯体の合成と無機アニオンと水素結合をした集積錯体構造	50
第4章	カウンターイオンを介し水素結合により二量化したビイミダゾール配位ロジウム複核錯体の合成, 特徴と構造: イオン対と酸塩基特性	90
第5章	ロジウム複核錯体から派生したビイミダゾール配位およびビイミダゾレート配位ロジウム(III)単核錯体の合成と結晶構造	106
第6章	総括	115

原著論文リスト 119

謝辞 120

第 1 章 序論

1 - 1 諸言

近年，携帯電話，パソコン等の電子機器の小型化，軽量化が次々と実現している中，さらに微小なナノサイズ（10 億分の 1 メートル）の領域に興味を持たれている．この領域においては，単に加算的ではない「量子効果」や「非線形性」が期待でき，新しい物性や機能性が見いだされる可能性が高いうえ，量子素子(量子力学的な現象を効果的に利用する素子)として応用の道が開かれれば産業技術的インパクトがきわめて大きいと予想されている．特に，従来の無機化合物と有機化合物を組み合わせた金属錯体化合物は今世紀において非常に注目をあび，期待されている．

金属錯体化学は金属イオン（無機物）の多様性（酸化数，配位数，スピンの数など）と有機化合物の高い分子設計性の両方を併わせもつ優れた化合物であり，無機化合物や有機化合物単独では実現不可能な空間および電子構造が実現できる特徴を持っている．このような遷移金属錯体では，多彩な化学結合が可能であり，有機化合物と異なる多くの新しい性質や機能を持つ分子が合成される可能性があることは容易に想像できる．最近では，ポリエチレンなどの有機高分子合成，半導体，非線形光学素子，超伝導体，先端的セラミックスなどの新素材・先端材料の作製にも，また，生体中の分子認識，化学変換にも金属錯体機能が広く活用されている.¹⁻³

最近では，様々な分子間相互作用による超分子錯体や集積型錯体が多く知られている．その中で，比較的強い分子間相互作用の一つとして水素結合を利用したものがある．水素結合の概念は 1960 年代から徐々に発展さ

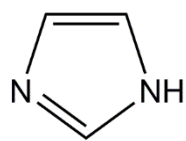
れ、水分子およびその固体状態である氷の特異な物性を説明するものとして研究が広がり、多くの分子を対象に実験的および理論的な研究が行われてきた。^{4,5} 例えば、DNA の二重らせん構造を形成する要因は核酸塩基分子間の相補的水素結合であること、タンパク質の二次元構造では主鎖の酸素原子とアミド結合の水素原子との水素結合が明らかにされている。特に近年では、錯体化学や超分子化学の分野における超分子構造の構築⁶⁻⁸ および “Crystal Engineering”⁹⁻¹¹ の観点から注目され、重要な分子間相互作用であることが認識されてきている。

水素結合相互作用を用いた複数の分子間相互作用が連動的に働くことにより特異な物性を示すことがある。例えば、水素結合で連結された二量体錯体が酸化や還元することによって多段階の酸化や還元挙動を示す。¹²⁻¹⁵ この挙動はプロトン共役電子移動反応 (proton-coupled electron-transfer reaction, PCET と表すことも多い) であると考えられる。PCET は生体内のエネルギー変換過程 ATP 合成酵素の合成段階に於いて重要な役割を果たす機構であることから研究が進められている。¹⁶⁻¹⁸

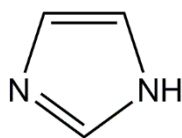
1-2 強い水素結合能をもつ 2,2'-イミダゾール配位子

1-2-1 イミダゾール類

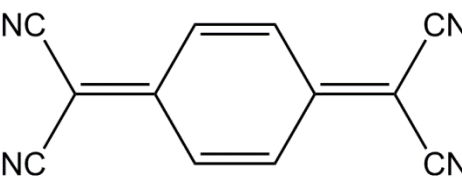
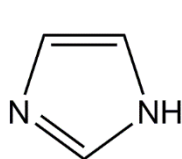
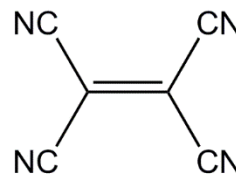
イミダゾール **1** は金属原子に配位可能な窒素原子と水素結合部位を有しており、金属錯体の有用な配位子として研究されてきた。イミダゾールの結晶状態は NH \cdots H 型の水素結合による無限一次元鎖を構築している。¹⁹⁻²⁰ 1975 年に Utkina らによりイミダゾールまたはベンゾイミダゾール類を使った電荷移動錯体 **2**, **3** が報告され、それぞれの錯体の赤外線吸収



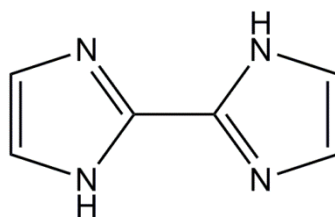
1



2



3



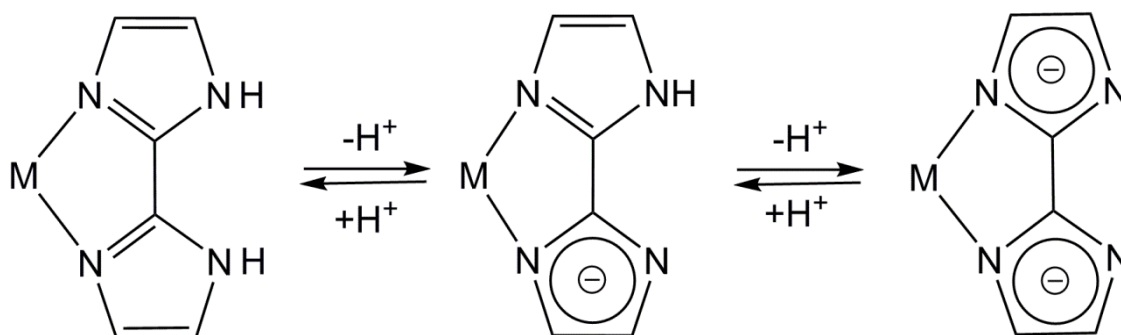
4

Scheme 1

スペクトルや電子スペクトルによる電荷移動吸収バンドについて議論されている (Scheme 1).²¹⁻²² さらに, 2,2'-バイミダゾール(H_2bim) **4** の配位子としての研究に発展し, その結晶構造が報告されている.²³⁾ 2,2'-バイミダゾールは中性の 2,2'-バイミダゾール(H_2bim)をはじめカチオン種(H_3bim^+), ジカチオン種(H_4bim^{2+}), モノアニオン種($Hbim^-$), ジアニオン種(bim^{2-})の五つの状態が考えられる.

1-2-2 2,2'-ビイミダゾールを用いた研究例

金属に配位した状態では中性(H_2bim), モノアニオン($Hbim^-$), ジアニオン(bim^{2-})の3つの可逆的プロトン化および脱プロトン化モードができ (Scheme 2), より大きな構造への金属中心を接続し, 分子デバイスの開発に使用することができると考えられている. さらに, 2,2'-ビイミダゾールは TTF などの多段階レドックス化合物の類似化合物であり, それらを用いた錯体の物性に大きな興味を持たれ, 研究が行われてきた.



Scheme 2

2,2'-ビイミダゾールは, 金属二核錯体の配位子として古くから研究され, 混合原子価錯体の良い配位子として注目を浴びている. 最近ではクリスタルエンジニアリング²³⁻²⁵の観点から, 金属原子への単なる配位子としてだけでなく, 2,2'-ビイミダゾールを水素結合させ, 集積構造を構築する試みが Tadokoro らによって行われ, 多くの報告例が報告されている. 例えば, ビイミダゾール錯体とアニオンを組み合わせた $[Cu(H_2bim)_3]TATC$ (Figure 1-1) (TATC = 1,3,5-トリアジン 2,4,6-トリカルボン酸イオン)²⁶ およびビイミダゾレート錯体 $[Ni(Hbim)_3]$ (Figure 1-2)²⁷ などが合成され, その構造が明らかにされている. $[Cu(H_2bim)_3]TATC$ の場合はビイミダゾールがコバルトに三つキレート配位した錯体が結晶中ではカウンターイオンの 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリカルボン酸イオンとの水素結合によってハニカム型ナノチューブを形成し, その空孔中にスピロ

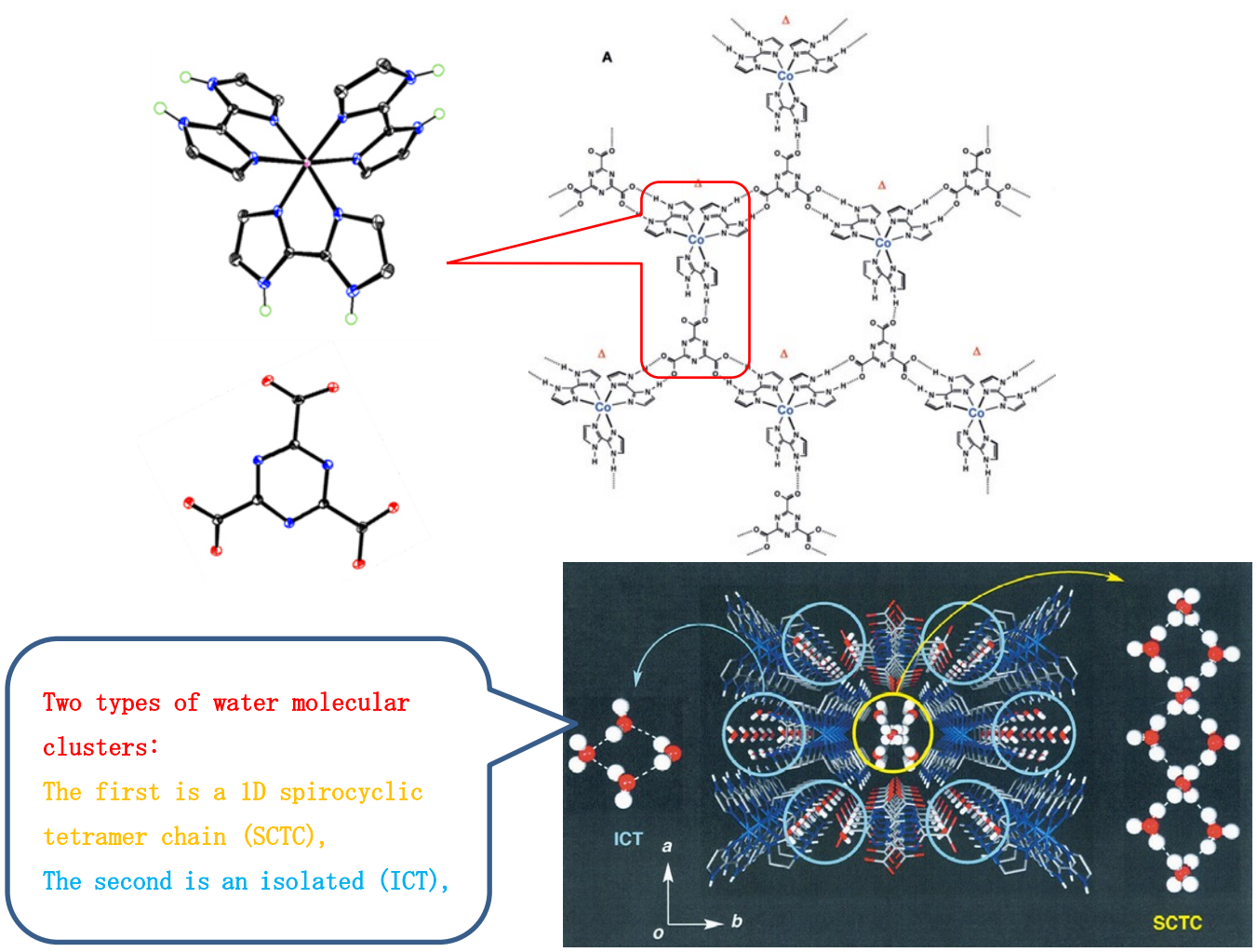


Figure 1-1. Structure of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{bim})_3]\text{TATC}$

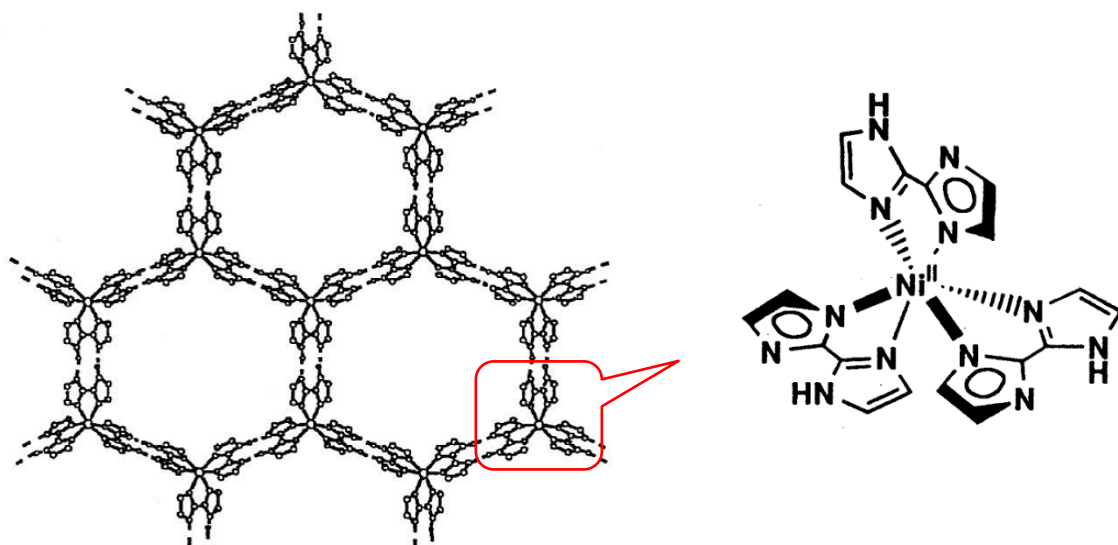


Figure 1-2. Structure of $[\text{Ni}(\text{Hbim})_3]$

四量体チェーン(SCTC)と孤立した環状四量体(ICT)の二種類の水クラスターが存在している。

1-2-3 ビイミダゾール配位子をもつ錯体における PCET

最近、レニウム(III)にビイミダゾレートが配位し、ビイミダゾレート間の水素結合により二量体を形成している錯体 $[\text{ReCl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{Hbim})]_2$ におけるプロトン共役電子移動(PCET)が Tadokoro らにより報告されている (Figure 1-3).²⁸ この錯体のサイクリックボルタンメトリー(CV)では、2組の連続した酸化還元波 $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{IV}}\text{Re}^{\text{III}}$ ($E^1_{1/2} = +0.14 \text{ V}$) と $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}/\text{Re}^{\text{IV}}\text{Re}^{\text{IV}}$ ($E^2_{1/2} = +0.42 \text{ V}$), $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{III}}$ ($E^3_{1/2} = -1.29 \text{ V}$) と $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{II}}/\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}$ ($E^4_{1/2} = -1.53 \text{ V}$)を示す. この二つの連続した酸化還元波は 0.28 V ($\Delta E^1_{1/2} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$) $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$ と 0.24 V ($\Delta E^2_{1/2} = E^4_{1/2} - E^3_{1/2}$) $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}$ の二つの混合原子価状態を形成している. 電気化学的に一定の電位 0.28 V で酸化され、 $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$ が生成するときは、原子価間電荷移動吸収バンドがないことが観測され、 Re^{III} と Re^{IV} 中心間には、電子的相互作用が存在しないことを支持し、PCET による混合原子価錯体であると解釈している.

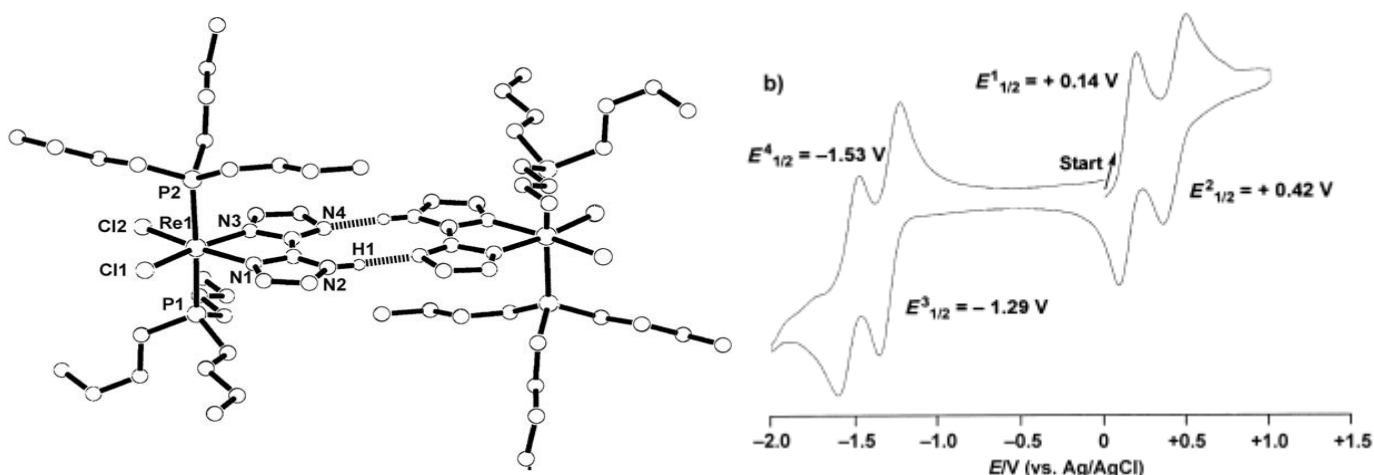


Figure 1-3. Structure and Cyclic voltammogram of $[\text{ReCl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{Hbim})]_2$.

1-3 ロジウム複核錯体

ロジウム間に結合をもつ複核錯体にはいくつかの種類があるが、多くのものは、ランタン型、ハーフランタン型、および非架橋型に分類することがある(Figure 1-4).

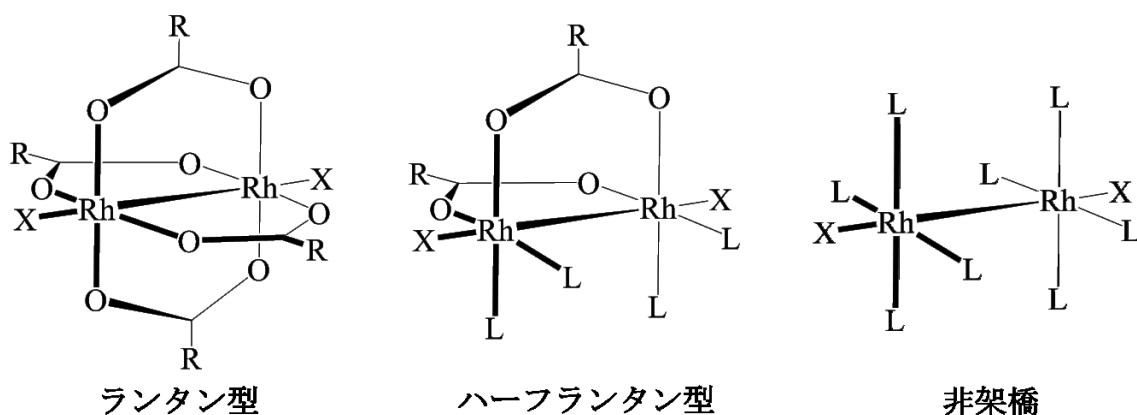


Figure 1-4. Lantern dirhodium complexes.

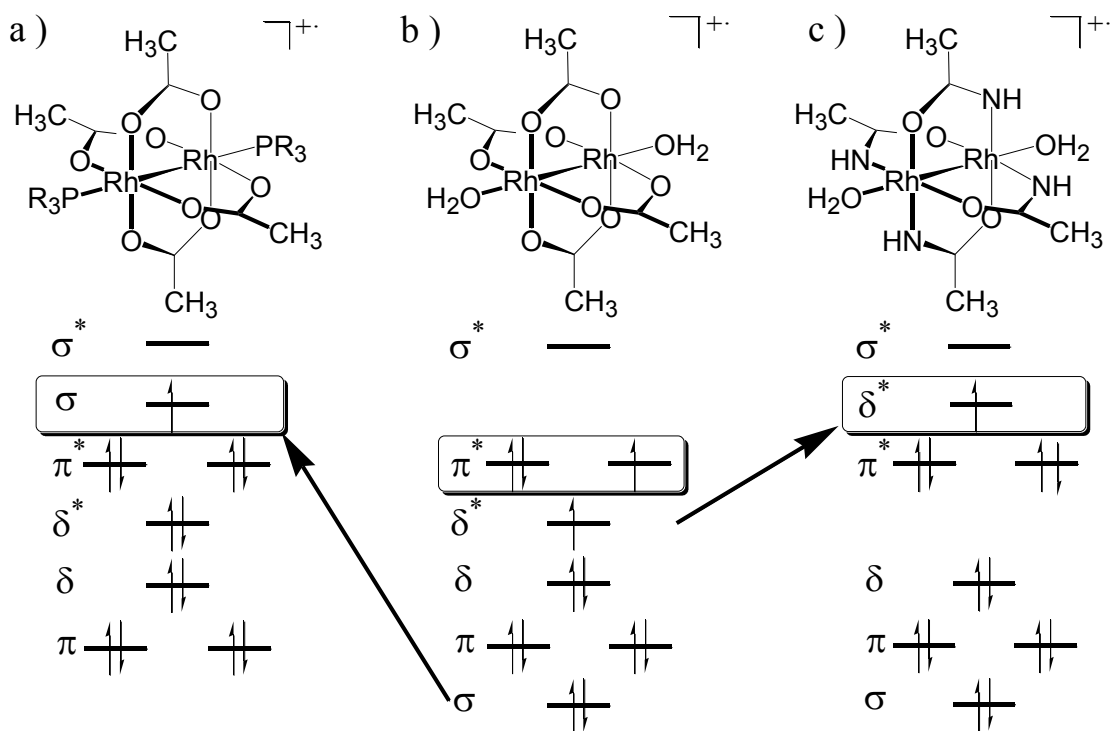


Figure 1-5. Energy level diagrams of paramagnetic Rh_2^{5+} complexes.

ランタン型ロジウム複核錯体は2つの中心金属の周りを4つの架橋配位子によって取り囲んだ Figure 1-5 のような構造を持つ錯体である。この錯体は架橋配位子や軸配位子を変化させることによって、多種多様な構造や電子状態を作り出すことが可能であり、大変興味深い錯体である。例えば、アセテートと水を配位する錯体のカチオンラジカル $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ の電子軌道準位は Figure 1-5(b) のようであり、その SOMO (singly occupied molecular orbital, 不対電子軌道) は縮重した π^*_{RhRh} 軌道である。²⁹ 一方、 σ 供与性の強いホスフィンを軸位配位子とする錯体のカチオンラジカル $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ の SOMO は σ_{RhRh} 軌道である (Figure 1-5(a)).^{30,31} また、 π 供与性の強いアミデートを架橋配位子とする錯体のカチオンラジカル $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ の SOMO は δ_{RhRh} 軌道である (Figure 1-5(c)).²⁹

ランタン型複核錯体の集積化による機能発現を目指して、これをビルディングブロックとする集積錯体の構築が報告されている。³²⁻³⁴ 集積型金属錯体は、無機・有機複合体である遷移金属錯体の中で、複数の遷移金属イオンを含むディスクリートな錯体から、金属イオンを無限に集積した錯体集合体の固体化合物までの総称である。この集積型金属錯体の特徴は、一分子中に多数の金属イオンを含んでおり、金属イオン間の直接的・間接的な相互作用により、ディスクリートな錯体では見られない、特異な物性、反応性や、複合物性・機能性を発現する可能性を持っている。例えば、記録メディアなどに用いられる磁性体の性質は、従来、金属酸化物などのバルクの固体化合物に特有なものと考えられてきたが、近年、単分子磁石として機能する集積型金属錯体が合成され、興味をもたれている。しかし、金属イオンや錯体を寄せ集めただけで有用な機能が現れる可能性はきわめて低い。金属イオンの特性 (酸化数、配位環境など)、金属イオンの種類や個数の組み合わせ、金属イオン間をつなぐ架橋様式などを考慮・設計しなければ、特異的な形態、高次の集合形態をもたせることはできない。² 楊, 高崎, 夫馬らは、ランタン型複核錯体をモジュールとし、ハライドをリンカーとする集積型金属錯体を報告して

いる。それらは、一次元チェーン構造,³⁵ 二次元ハニカム構造,³⁶ 三次元ダイヤモンド構造^{37,38} をとっており、結合角や結晶水の有無により磁化率や伝導度が大きく変化することが分かっている。

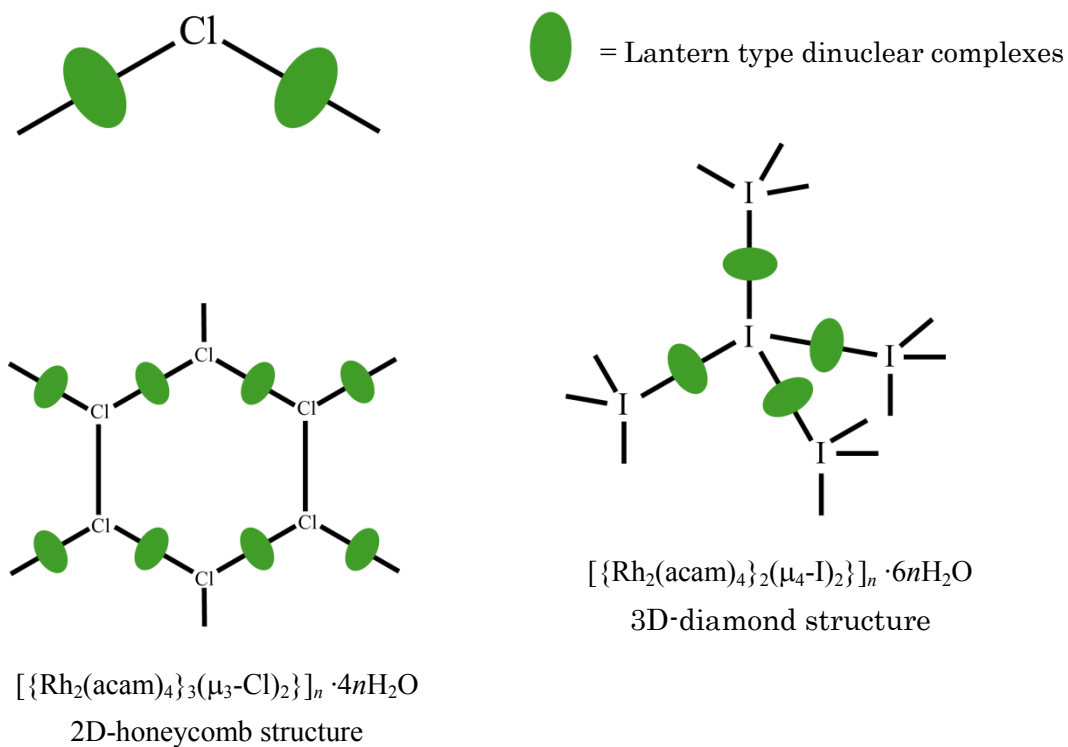


Figure 1-6. Assembled structures of lantern dinuclear complexes.

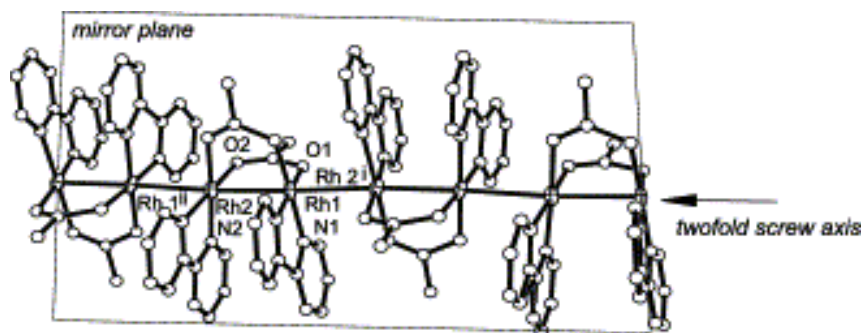


Figure 1-7. Assembled structures of half-lantern dirhodium complexes.

ハーフランタン型錯体は2つのロジウムを2つの架橋配位子で架橋し、残りのエカトリアル位に単座やキレート配位子が結合した構造である。この内、ビピリジンなどの平面キレート配位子をもつハーフランタン型ロジウム複核錯体は触媒作用、抗菌作用、抗がん作用を示すため、多くの研究例がある化合物の1つである。³⁹⁻⁴⁶ ハーフランタン型ロジウム複核錯体も豊富な酸化還元特性を示すものが多く、酸化還元により、容易に混合原子価ロジウム-ロジウム結合一次元分子ワイヤを形成することが知られている。例えば、最近ではハーフランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{N}-\text{N})_2]^{2+}$ ($\text{N}-\text{N} = 2,2'$ -bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen)) が Pruchnik らのグループによって報告され、優れた酸化還元波を示している。⁴⁷⁻⁵² これらの錯体は酸化還元により、一次元混合原子価錯体 $\{[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{N}-\text{N})_2](\text{BX}_4)\}_n$ ($\text{N}-\text{N} = 2,2'$ -bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen); $\text{X} = \text{F}, \text{Ph}$) を形成することが報告され、電気伝導性を示す。^{47,49} Figure 1-7 に示したこの一次元鎖は、架橋配位子と平面配位子が交互に積み重なった一

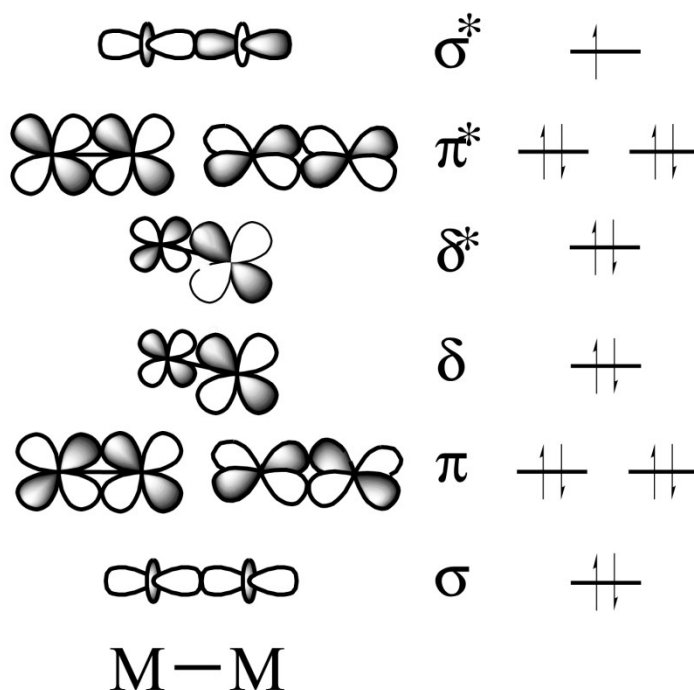


Figure 1-8. Qualitative orbital diagram of Rh_2^{3+} complex.

次元構造を構築している。この一次元鎖錯体は、モジュールのロジウム複核錯体を 1 電子還元することで生成する。これは、還元されたロジウム複核錯体が Figure 1-8 に示すような電子状態をもち、 σ^* 軌道に不対電子が 1 つ入ることで、 dz^2 軌道の相互作用により一次元に配列することが可能になる。

非架橋型ロジウム複核錯体は溶液中での溶媒と配位子交換する性質と特徴から分子材料におけるビルディングブロックとして応用することが期待され、研究の関心を集めている。⁵³⁻⁶² ほとんどの非架橋ロジウム複核錯体の Rh-Rh 金属間距離がランタン型とハーフランタン型ロジウム複核錯体の Rh-Rh 金属間距離と比較して長い、電気伝導性を示す非架橋型ロジウム複核錯体からなる一次元錯体が報告されている。⁶³ Dunbar らのグループは非架橋型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ を電気化学的に還元することにより一次元錯体 $\{[\text{Rh}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_{1.5}\}_x$ を合成し、その電気伝導特性について報告している。⁶⁴

1-4 本論文の構成

バイミダゾール配位子とその分子集合体の性質をまとめると、金属原子にキレート配位子として配位することが可能で、分子集合体の性質として固体状態において $\text{NH}\cdots\text{N}$ 型の分子間水素結合を形成することができるということである。一方、ランタン型ロジウム複核錯体にはエカトリアルとアキシヤルリガンドを変化させることにより最高被占軌道 (HOMO) を変更できるため、有用なモジュールである。また、これまでの 2,2'-バイミダゾール配位子を用いた分子集合体のほとんどが単核錯体をモジュールとするもので、直接金属-金属間に結合を有する複核錯体の例はない。本研究では金属-金属間に結合を有するハーフランタン型ロジウム複核錯体に分子間水素結合が強いバイミダゾール配位子を導入し、多重水素結合集積錯体の合成を考えた。バイミダゾレート (Hbim^-) が配位した錯体の分子間水素結合による二量体の合成を行い、酸化還元挙動を

調べた。また、非架橋型ビイミダゾール配位ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_2\text{L}]^{4+}$ を合成し、いくつかの無機アニオンとの水素結合による集積状態について調べた。ビイミダゾール配位ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ の H_2bim 配位子のNHがカウンターイオンと水素結合した、八重水素結合環状型二量体の合成を行った。

第2章では四重水素結合したビイミダゾレート配位ロジウム複核錯体二量体の酸化還元挙動、第3章では無機アニオンと水素結合したビイミダゾール配位非架橋のロジウム複核錯体の合成と構造特徴、第4章ではカウンターイオンを介し水素結合により二量化したビイミダゾール配位ロジウム複核錯体の合成と溶液中の会合挙動、第5章ではロジウム複核錯体から派生したビイミダゾール配位およびビイミダゾレート配位ロジウム(III)単核錯体の合成と結晶構造に関する研究をまとめた。

REFERENCES

1. 集積型金属錯体, 北川進, 講談社サイエンティフィック, **2001**.
2. 集積型金属錯体の科学, 大川尚士・伊藤翼 編, 化学同人, **2003**.
3. 金属錯体の電子移動と電子化学, 西原寛・田中晃二・市村彰男 編, 三共出版, **2013**.
4. Hamilton, W. C.; Ibers, J. A. "Hydrogen Bonding in Solids" Benjamin, W. A. ed., N.Y. **1968**.
5. 笹田義夫, 竹中章郎, "結晶の分子科学入門" 笹田義夫, 大橋裕二, 齊藤善彦 編, 講談社サイエンティフィック, 東京 p90, **1989**.
6. Lehn, J.-M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90.
7. Lehn, J.-M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
8. Fögtle, "超分子化学", 小宮山真, 八代盛夫, 野口広道, 小林正美 訳, 丸善, 東京, **1995**.
9. Desiraju, G. R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
10. Desiraju, G. R., "Crystal Engineering : The Design of Organic Solids" p115, *Elsevier*, N. Y. **1989**.
11. Aakeröy, C. B.; Seddon, K.R., *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
12. Subramanian, S.; Zaworotko, M., *Cood. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357.
13. Goeltz, J. C.; Kubiak, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17390.
14. Canzi, G.; Goeltz, J. C.; Henderson, J. S.; Park, R. E.; Maruggi, C.; Kubiak, C. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1710.
15. Tadokoro, M.; Inoue, T.; Tamaki, S.; Fujii, K.; Isogai, K.; Nakazawa, H.; Takeda, S.; Isobe, K.; Koga, N.; Ichimura, A.; Nakasuji, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938.
16. Wilkinson, L. A.; McNeill, L.; Meijer, A. J. H. M.; Patmore, N. J., *J. Am. Chem. Soc.*

2013, 135, 1723.

17. Okamura, M. Y.; Feher, G., *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, 61, 861.
18. Williams, P. J. P., *Nature* **1995**, 376, 643.
19. Iwata, S.; Ostermelter, C.; Ludwig, B.; Michel, H., *Nature* **1995**, 376, 660.
20. Craven, B. M.; McMullan, R. K.; Bell, J. T.; Freeman, H. C., *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 2585.
21. Martinez-Carrera, S., *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 783.
22. Sheinker, V. N.; Garnovskii, A. D.; Osipov, O. A.; Utkina, L. S.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 223, 619.
23. Utkina, L. S.; Sheinker, V. N.; Garnovskii, A. D.; Osipov, O. A., *UDC* **1974**, 541.49 :547.772.781.79:543.422.
24. Cromer, D. T.; Ryan, R. R.; Storm, C. B., *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 1435.
25. Aakeröy, C. B.; Seddon, K. R., *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
26. Subramanian, S.; Zaworotko, M. J.; *Cood. Chem. Rev.* **1994**, 137, 357.
27. Tadokoto, M.; Ohhata, Y.; Shimazaki, Y.; Ishimaru, S.; Yamada, T.; Nagao, Y.; Sugaya, T.; Isoda, K.; Suzuki, Y.; Kitagawa, H.; Matsui, H., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13698.
28. Tadokoro, M.; Nakasuji, K., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 205.
29. Tadokoro, M.; Inoue, T.; Tamaki, S.; Fujii, K.; Isogai, K.; Nakazawa, H.; Takeda, S.; Isobe, K.; Koga, N.; Ichimura, A.; Nakasuji, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5938.
30. Kawamura, T.; Katayama, H.; Nishikawa, H.; Yamabe, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8156.
31. Kawamura, T.; Fukamachi, K.; Sowa, T.; Hayashida, S.; Yonezawa, T., *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1981**, *103*, 364.
32. Kawamura, T.; Maeda, M.; Miyamoto, M.; Usami, H.; Imaeda, K.; Ebihara, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8136.
33. Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759.
34. Mori, W.; Hoshino, H.; Horikawa, K.; Nishimoto, Y.; Takamizawa, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *342*, 193.
35. Miyasaka, H.; Campos-Fernandez, C. S.; Clerac, R.; Dunbar, K. R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3831.
36. Yang, Z.; Ebihara, M.; Kawamura, T.; Okubo, T.; Mitani, T., *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*, 97.
37. Takasaki, Y.; Yang, Z.; Ebihara, M.; Inoue, K.; Kawamura, T., *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 120.
38. Fuma, Y.; Ebihara, M.; Kutsumizu, S.; Kawamura, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12238.
39. Fuma, Y.; Miyashita, O.; Kawamura, T.; Ebihara, M., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8242.
40. Boyar, E. B.; Robinson, S.D., *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109.
41. Felthouse, T. R., *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 73.
42. Pruchnik, F., *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 795.
43. Pruchnik, F.; Dus, D., *J. Inorg. Biochem.* **1996**, *61*, 55.
44. Pruchnik, F.; Kluczevska, G.; Wilczok, A.; Mazurek, U.; Wilczok, T., *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *65*, 25.
45. Trynda-Lemiesz, L.; Pruchnik, F., *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *66*, 187.
46. Bien, M.; Pruchnik, F.; Seniuk, A.; Lachowicz, T. M.; Jakimowicz, P., *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *73*, 49.

47. Halpern, J.; Kimura, E.; Molin-Case, J.; Wong, C. S., *Chem. Commun.* **1971**, 1207.
48. Glowlak, T.; Pruchnik, F.; Zuber, M., *Pol. J. Chem.* **1991**, *65*, 1749.
49. Pruchnik, F.; Bien, M.; Lachowicz, T., *Metal-Based Drugs.* **1996**, *3*, 185.
50. Galdecka, E.; Galdecki, Z.; Pruchnik, F.; Jakimowicz, P., *Trans. Met. Chem.* **2000**, *25*, 315.
51. Pruchnik, F.; Jakimowicz, P.; Ciunik, Z.; Stanislawek, K.; Oro, L. A.; Tejel, C.; Ciriano, M. A., *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 19.
52. Pruchnik, F.; Jakimowicz, P.; Ciunik, Z., *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 726.
53. Pruchnik, F.; Jutarska, A.; Ciunik, Z.; Pruchnik, M., *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3019.
54. Maspero, F.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7361.
55. Pence, L. E.; Dissertation, Ph. D., Michigan State University, **1992**.
56. Dunbar, K. R.; Haefner, S. C.; Pence, L. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5504.
57. Haefner, S. C.; Dunbar, K. R.; Bender, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9540.
58. James, C. A.; Morris, D. E.; Doorn, S. K.; Arrington, C. A.; Dunbar, K. R.; Finniss, G. M.; Pence, L. E.; Woodruff, W. H., *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 91.
59. Finniss, G. M.; Canadell, E.; Campana, C.; Dunbar, K. R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2772.
60. Caulton, K. G.; Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 80.
61. Norman, J. G.; Harold, J.; Kolari, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 791.
62. Gray, T. G.; Nocera, D. G., *Chem. Commun.*, **2005**, 1540.
63. Dunbar, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8247.
64. Mitsumi, M.; Goto, H.; Umebayashi, S.; Ozawa, Y.; Tanaka, H.; Kuroda, S.; Toriumi, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4164.

第2章 ビイミダゾールおよびビイミダゾレート配位子とするカルボキシレート架橋ロジウム複核錯体の合成と物性

2-1 序論

混合原子価錯体は、この40年間配位化学において多くの注目を集めている。最近、水素結合二量体における混合原子価錯体が数例報告されている。Kaiferらは、フェロセン誘導体の水素結合した二量体を報告した。一電子酸化された混合原子価二量体種は、1200 nmで原子価間電荷移動(IVCT)バンドが観測されフェロセン中心間に電子的な通信があることを示している。¹ また、Kubiakらは、トリルテニウム錯体の水素結合二量体での電子的相互作用による混合原子価錯体を報告した。^{2,3} 2007年に田所らが報告した水素結合二量体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{Hbim})]_2$ ($\text{H}_2\text{bim} = \text{biimidazole}$)は、二つの連続した一電子酸化と二つの連続した一電子還元プロセスを示した。この錯体の最初の酸化過程と還元過程では、非対称的にプロトン付加した混合原子価種 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{bim})][\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{H}_2\text{bim})]^+$ と $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{bim})][\text{Re}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PBU}_3)_2(\text{H}_2\text{bim})]^-$ が形成された。⁴ プロトンと電子のシンクロナイズド運動はこのタイプの混合原子価化合物を安定化させている。また、Patmoreとその共同研究者は、モリブデン、タングステンの複核錯体 $[\text{M}_2(\text{TiPB})_3(\text{HDON})]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{TiPB} = 2,4,6\text{-triisopropylbenzoate}$; $\text{H}_2\text{DON} = 2,7\text{-dihydroxy-1,8-naphthyridine}$)および関連化合物の水素結合した二量体におけるプロトン共役混合原子価状態の安定性を示した。以上のこれまでに報告された混合原子価二量体複合体の全ては、自己相補的な二重または四重水素結合が同一平面内にある水素結合二量体である。^{5,6}

川村らは、ランタン型ロジウム複核錯体および、これをモジュールとして組み立てた集積錯体を合成し、それらの電子構造を調べて来た。⁷ それらは、エカトリアルとアキシ

ヤルリガンドを変化することにより最高被占軌道 (HOMO) を変更できるため, 有用なモジュールである. 最近ではビピリジンやフェナントロリンなどのような 2 つの平面のキレート配位子を有するハーフランタン型錯体のいくつかの例が報告されている.⁸ ロジウム複核錯体への 2 つのビイミダゾール配位子の導入は水素結合二量体の新しい種類を形成することになるので興味深い. 本章では 2 つのイミダゾール配位子を有するハーフランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{H}_2\text{bim})_2]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}$) とそれらの脱プロトン化二量化種 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{Hbim})_2]_2$ を合成した. 後者の錯体は, 4 つの相補的な $\text{NH}\cdots\text{N}$ 水素結合により水素結合二量体を形成している. この章では, これらの錯体の合成, 構造, およびその性質を報告し, 混合原子価状態の安定性を議論する.

2-2 実験

2-2-1 試薬

ビイミダゾール (H_2bim) は東京理科大学の田所 教授が提供したものをを用いた. $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}$) の合成は論文に従って行った⁹. CV 測定のためのジクロロメタンおよびアセトニトリルが使用前に蒸留した. その他の試薬は市販のものをを用いた.

2-2-2 測定

測定は, ^1H NMR が JEOL 製 FT-NMR ECA600, 元素分析がジェイ・サイエンス・ラボ製 JM10, 電子スペクトルが島津製 UV-3100PC UV VIS NIR 紫外可視近赤外分光光度計, 赤外吸収スペクトルが PerkinElmer 製 System2000 FTIR, サイクリックボルタンメトリーが BAS 製 CV-50W ボルタンメトリックアナライザーを用いて行った. サイクリックボルタンメトリーに用いた溶媒は, 五酸化二リンで脱水蒸留し, これをさらに水素化カルシウムを用い脱水蒸留した. 支持電解質には, $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ を用い, 0.1 M とした.

作用極にグラッシーカーボン，参照極に Ag/Ag^+ ，対極には Pt を使用した．また，測定条件の補正を行うために，同条件下で， Fc/Fc^+ の酸化還元電位を測定し，測定値を換算した．

2-2-3 合成

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{H}_2\text{biim})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$) の合成 : $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_4]$ (400 mg, 0.65 mmol) と H_2biim (180 mg, 1.34 mmol) を 50 mL ナスフラスコに入れ，1,2-ジクロロエタン(20 mL) を投入すると赤紫色溶液となり，Ar 下で 24 時間還流すると黒色を経て抹茶色懸濁液へと変化した．抹茶色固体ろ過後，0.01 M HCl / MeOH に溶かすと，エメラルドグリーン溶液となった．この溶液を乾固した後，メタノールに溶かし，Sephadex LH-20 のカラムに通すことで第一バンド：黄土色溶液，第二バンド：深緑色溶液に分かれた．深緑色溶液を乾固し，ジエチルエーテルで洗浄して，深緑色固体を得た．深緑色固体をメタノールに溶かし、ゆっくり蒸発させたところ青緑色の結晶が得られ，これを 24 時間減圧下で乾燥させた．収量 111 mg．深緑色固体をメタノールに溶かし、ゆっくり蒸発させたところ青緑色の結晶が得られ，24 時間真空引きしたサンプルを測定に用いた．元素分析 計算値(%) $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_5\text{Rh}_2$: C 34.53, H 4.21, N 14.64; 実測値(%): C 34.16, H 4.05, N 14.84. ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 7.12 (s, 4H, biimidazole CH), 6.74 (s, 4H, biimidazole CH), 2.66 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.79 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.48 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00 (t, 6H, CH_3). UV-vis (MeOH); λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 266 (32500), 306 (sh) (12600), 601 (155).

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{2Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$) の合成 : $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_4]$ (290 mg, 0.52 mmol), H_2bim (150 mg, 1.12 mmol) を 50 mL ナスフラスコに入れ，1,2-ジクロロエタン(20 mL) を投入すると赤紫色溶液となり，Ar 下で 24 時間還流すると黒色を経て抹茶色懸濁液へと変化した．抹茶色固体ろ過後，0.01 M HCl / MeOH に溶かすと，エメラルドグリーン溶液となった．この溶液を乾固した後，メタノールに溶かし，Sephadex LH-20 のカラムに

通すことで第一バンド: 黄土色溶液, 第二バンド: 深緑色溶液に分かれた. 深緑色溶液を乾固し, ジエチルエーテルで洗浄して, 深緑色固体を得た. 深緑色固体をメタノールに溶かし, ゆっくり蒸発させたところ青緑色の結晶が得られ, これを 24 時間減圧下で乾燥させた. 収量 170 mg. 元素分析: 計算値(%) $C_{20}H_{26}Cl_2N_8O_4Rh_2$: C 33.40, H 3.64, N 15.58; 実測値(%) : C 33.39, H 3.91, N 15.21. 1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 7.11 (s, 4H, biimidazole CH), 6.75 (s, 4H, biimidazole CH), 2.64 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.84 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.06 (t, 6H, CH_3). UV-vis (MeOH); λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 267 (33400), 306 (sh) (12900), 604 (148).

$[Rh_2(O_2CBu)_2(H_2bim)_2](PF_6)_2$ (**[1]** $(PF_6)_2$)の合成: $[Rh_2(O_2CBu)_4]$ (82 mg, 0.13 mmol) と H_2biim (37 mg, 0.27 mmol)を用い, **[1Cl₂]**の合成方法の途中段階の抹茶色固体を合成した. この抹茶色固体のアセトニトリル懸濁液(25 mL)を 50 mL ナスフラスコに入れ, HPF_6 を 0.5 mL 投入すると, 紫色溶液となった. この溶液をろ過して, ろ液を乾固し, 緑色固体を得た. この固体を錯体**[1Cl₂]**の合成と同様に LH-20 ゲル濾過し, アセトニトリルに溶かし, 乾固したところ青緑色固体 38 mg(収率 30%)を得た. 元素分析: 計算値(%) $C_{24}H_{35}F_{12}N_9O_5P_2Rh_2$: C 27.35, H 3.13, N 11.59; 実測値(%) : C 27.81, H 3.59, N 11.83. 1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 13.93 (s, 4H, NH), 6.93 (s, 4H, biimidazole CH), 6.55 (s, 4H, biimidazole CH), 2.54 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.71 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.42 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.98 (t, 6H, CH_3). 1H NMR (600 MHz, CD_3OD): δ 7.08 (s, 4H, biimidazole CH), 6.72 (s, 4H, biimidazole CH), 2.64 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.76 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.46 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.98 (t, 6H, CH_3). UV-vis (MeOH); λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 266 (31800), 311 (sh) (10800), 605 (164). UV-vis (MeCN); λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 265 (29900), 302 (sh) (15800), 566 (180).

$[Rh_2(O_2CPr)_2(H_2bim)_2(PPh_3)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ (**[2]** $(PPh_3)_2Cl_2$)の合成: **[2Cl₂]** (24 mg, 0.033 mmol), トリフェニルホスフィン(PPh_3) (17 mg, 0.065 mmol)を 20 mL ナスフラスコに入れ, ジク

ロロメタン(5 mL)を投入すると赤色溶液となり、室温で30分かくはんした後、溶媒を留去し、ヘキサンで洗浄し、オレンジ色固体を得た。収量 17 mg (42%)。元素分析: 計算値(%) $C_{56}H_{58}Cl_2N_8O_5P_2Rh_2$: C 53.31, H 4.63, N 8.88; 実測値(%) : C 53.17, H 4.57, N 8.31. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.36 (t, 6H, Ph), 7.24 (overlapped with $CHCl_3$, Ph), 6.67 (s, 4H, biimidazole CH), 6.10 (s, 4H, biimidazole CH), 2.53 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.68 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.02 (t, 6H, CH_3).

$[Rh_2(O_2CBu)_2(H_2biim)_2(PPh_3)_2](PF_6)_2$ ($[1(PPh_3)_2](PF_6)_2$)の合成 : 錯体 $[1(MeCN)_2](PF_6)_2$ (50 mg, 0.19 mmol), トリフェニルホスフィン(PPh_3) (51 mg, 0.19 mmol)を20 mL ナスフラスコに入れ、ジクロロメタン(5 mL)を投入すると赤色溶液となり、室温で30分かくはんした。溶媒を留去し、ヘキサンで洗い、赤色固体を得た。収量 50 mg (65%)。元素分析: 計算値(%) $C_{56}H_{58}Cl_2N_8O_5P_2Rh_2$: C 53.31, H 4.63, N 8.88; 実測値(%) : C 53.17, H 4.57, N 8.31. 1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 11.29 (s, 4H, NH), 7.36 (t, 6H, Ph), 7.23 (s, 24H, Ph), 6.68 (s, 4H, biimidazole CH), 6.19 (s, 4H, biimidazole CH), 2.51 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.57 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.33 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.89 (t, 6H, CH_3). UV-vis (CH_2Cl_2); λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 260 (29800), 276 (sh) (25200), 318 (sh) (14000), 410 (34700), 490 (sh) (5960).

$[Rh_2(O_2CBu)_2(Hbiim)_2(PPh_3)_2] ([1'(PPh_3)_2]_2)$ の合成 : $[1Cl_2]$ (50 mg, 0.065 mmol), トリフェニルホスフィン(PPh_3) (46 mg, 0.017 mmol)を20 mL ナスフラスコに入れ、ジクロロメタン(10 mL)を投入すると赤色溶液となり、室温で30分かくはんした後、溶媒を留去し、赤色固体を得た。赤色固体をメタノール(10 mL)に溶かし、0.01 M KOH/H₂O 滴下し、約1時間ぐらい静置したところ赤色の棒状結晶を得た。収量 30 mg (39%)。元素分析: 計算値(%) $C_{58}H_{58}N_8O_4P_2Rh_2$: C 58.11, H 4.88, N 9.35; 実測値(%) : C 57.74, H 4.90, N 9.42. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27 (s, 6H, Ph), 7.20 (s, 24H, Ph), 6.19 (s, 4H, biimidazole CH), 6.12 (s, 4H, biimidazole CH), 2.47 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.60 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.39 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.92 (t, 6H, CH_3). UV-vis (CH_2Cl_2); λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$ per one

dirhodium unit) 260 (33900), 285 (sh) (25300), 355 (34600), 434 (sh) (5500), 668 (336).

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbiim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ ($[\mathbf{2}'(\text{PPh}_3)_2]_2$) の合成 : $[\mathbf{2Cl}_2]$ (50 mg, 0.033 mmol), トリフェニルホスフィン(PPh_3) (46 mg, 0.065 mmol)を用いて, ($[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ と同様な方法で合成し, 赤い針状結晶 15 mg (32%)を得た. 元素分析: 計算値(%) $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$: C 57.45, H 4.65, N 9.57; 実測値(%) : C 57.47, H 4.76, N 9.29.

2-2-4 X線構造解析

緑色の針状結晶 $[\mathbf{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ は高さ 50 mm のバイアル瓶に, $[\mathbf{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の深緑色固体を入れ, メタノールに溶かし, 常温でゆっくり蒸発させて得た. 緑色の針状結晶 $[\mathbf{2Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ も同様な方法で得た. 高さ 50 mm のバイアル瓶に, $[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ の赤色固体を入れ, トルエンに溶かし, 常温でゆっくり蒸発させたところ, オレンジ色の板状結晶 $[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ を得た. 得られたそれぞれの単結晶を, パイレックスキャピラリーの先端に, エポキシ系接着剤で固定し, X線回折データを測定した. $[\mathbf{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ と $[\mathbf{1}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ の X線回折データは, Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を使用マーキュリ CCD 検出器を備えたりガク AFC-7R 回転対極回折計で収集した.

$[\mathbf{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の回折データは(株)りガクの応用技術センターで Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$) を使用多層膜ミラーを用いたりガク XtalLABP200 回折計で集められた. $[\mathbf{2}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ の回折データは, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の PF-AR で測定した. $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ の回折データは韓国浦項加速器研究所 (PAL), 2D SMC ビームラインでのシンクロトロン放射と ADSC Quantum-210 の検出器で収集した. データ整理とセル精密化は CrystalClear を使用して実施した. 構造決定は GUI ソフトウェア Yadokari-XG2009 を用いて行った.¹⁰ すべての構造は直接法 SIR97¹¹ で初期構造を求め, 構造精密化は Shelxl97¹² により行った. 結晶データ及び構造精密化の結果を Table 2-1 に示す.

Table 2-1. Crystal data and refinement details

	[1Cl ₂]·H ₂ O	[2Cl ₂]·H ₂ O	[2(PPh ₃) ₂]Cl ₂ · H ₂ O·C ₇ H ₈	[1'(PPh ₃) ₂] ₂	[2'(PPh ₃) ₂] ₂
formula	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₂ N ₈ O ₅ Rh ₂	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₈ O ₅ Rh ₂	C ₆₃ H ₆₆ Cl ₂ N ₈ O ₅ P ₂ Rh ₂	C ₁₂₀ H ₁₂₄ N ₁₆ O ₈ P ₄ Rh ₄	C ₁₁₆ H ₁₁₆ N ₁₆ O ₈ P ₄ Rh ₄
fw	765.28	737.22	1353.90	2397.76	2341.66
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
space group	<i>Cc</i>	<i>Fdd2</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	8.415 (3)	32.518 (10)	44.168 (7)	14.7481 (2)	14.6190 (2)
<i>b</i> , Å	43.040 (12)	41.503 (13)	10.2692 (15)	42.9551 (8)	18.0709 (3)
<i>c</i> , Å	16.659 (5)	8.457 (3)	27.496 (4)	18.1613 (3)	21.7988 (4)
α , °	90	90	90	90	98.5520 (6)
β , °	102.833 (7)	90	92.779 (9)	111.3171 (8)	97.2913 (7)
γ , °	90	90	90	90	110.9130 (11)
<i>V</i> , Å ³	5883 (3)	11414 (6)	12457 (3)	10718.1 (3)	5217.63 (15)
<i>Z</i>	8	16	8	4	2
μ , mm ⁻¹	1.35	1.39	0.72	1.72	0.75
<i>T</i> , K	93	293	293	101	90
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^a$	0.107	0.064	0.111	0.056	0.079
$wR(F^2)^a$	0.278	0.154	0.234	0.159	0.219

$$^a R = [(\sum \|wF_o\| - |F_c|)/(\sum |F_o|)]^2; wR = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(\sum w(F_c^2)^2)]^{1/2}.$$

2-2-5 理論計算

分子構造計算は、Gaussian09 プログラムを用い、B3LYP による密度汎関数法(DFT)で行った。¹³ Rh には LANL2DZ¹⁴ 基底関数、その他の原子に 6-31+G¹⁵ 基底関数を用いて計算した。ロジウム配位子に対しては ECP を用いた。中性体のモデル [Rh₂(O₂CMe)₂(Hbim)₂(PMe₃)₂]₂ ([3']₂)は[1'(PPh₃)₂]₂の結晶構造データを用いて構造最適化を行った。構造最適化した中性モデル{[Rh₂(O₂CMe)₂(Hbim)₂(PMe₃)₂]₂}⁺とその水素結合部の H を片方に寄せた、[Rh₂(O₂CMe)₂(H₂bim)(Hbim)(PMe₃)₂][Rh₂(O₂CMe)₂(Hbim)(bim)(PMe₃)₂]⁺と[Rh₂(O₂CMe)₂(H₂bim)₂(PMe₃)₂][Rh₂(O₂CMe)₂(bim)₂(PMe₃)₂]⁺ ([3][3'']

†)の三つのモデルを用いて一電子酸化種の計算を行った。

2-3 結果と考察

2-3-1 合成

ビイミダゾール配位子との錯体は、一般的な溶媒に対する溶解度が低いため、溶媒と架橋カルボキシレートの選択は、錯体の合成のために重要であった。本研究では $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{H}_2\text{bim})_2^{2+}$ (R = Me, Et, Ph)の合成を試みたが、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ とビイミダゾールの混合溶液はすぐに赤紫色の沈殿物を与え、反応が進行しなかった。1,2-ジクロロエタン中での H_2bim と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (R = Pr, Bu)の反応は、赤みがかった紫色の溶液を与え、溶液の色は加熱するとオリーブグリーンに変化した。色の変化は、 H_2bim がアキシャル位からエカトリアルサイトへの移動していることを示す。中性錯体 $[\mathbf{1}\text{Cl}_2]$ と $[\mathbf{2}\text{Cl}_2]$ は容易に単離され、単結晶 X 線構造決定および ^1H NMR スペクトル (Figure 2-1) によって同定された。陽イオン錯体は、軸配位子をもたない $[\mathbf{1}]^{2+}$ として得た。錯体が、アセトニトリルもしくは水を1つまたは2つのアキシャル配位子として有する場合、これらの分子が錯体に対して、1 または 2 当量分スペクトル中に観測されるはずである。しかし、 CD_3OD 溶液中ではわずかなフリーアセトニトリルのみが観察された。NH プロトンは、 CD_3OD 溶液のスペクトルでは観察されなかったが、 $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ の NH プロトンは、 CD_3CN 溶液中で観察された。

アキシャルホスフィンが配位した錯体は PPh_3 との反応により容易に合成できた。ビイミダゾレート配位錯体は、 KOH 水溶液を用いて対応するビイミダゾール錯体の脱プロトン化によって合成した。アセトニトリル、ピリジン、メタノール、およびジクロロメタンのような一般的な溶媒に不溶であるが、トリフェニルホスフィン軸配位錯体はこれらの溶媒に可溶である。

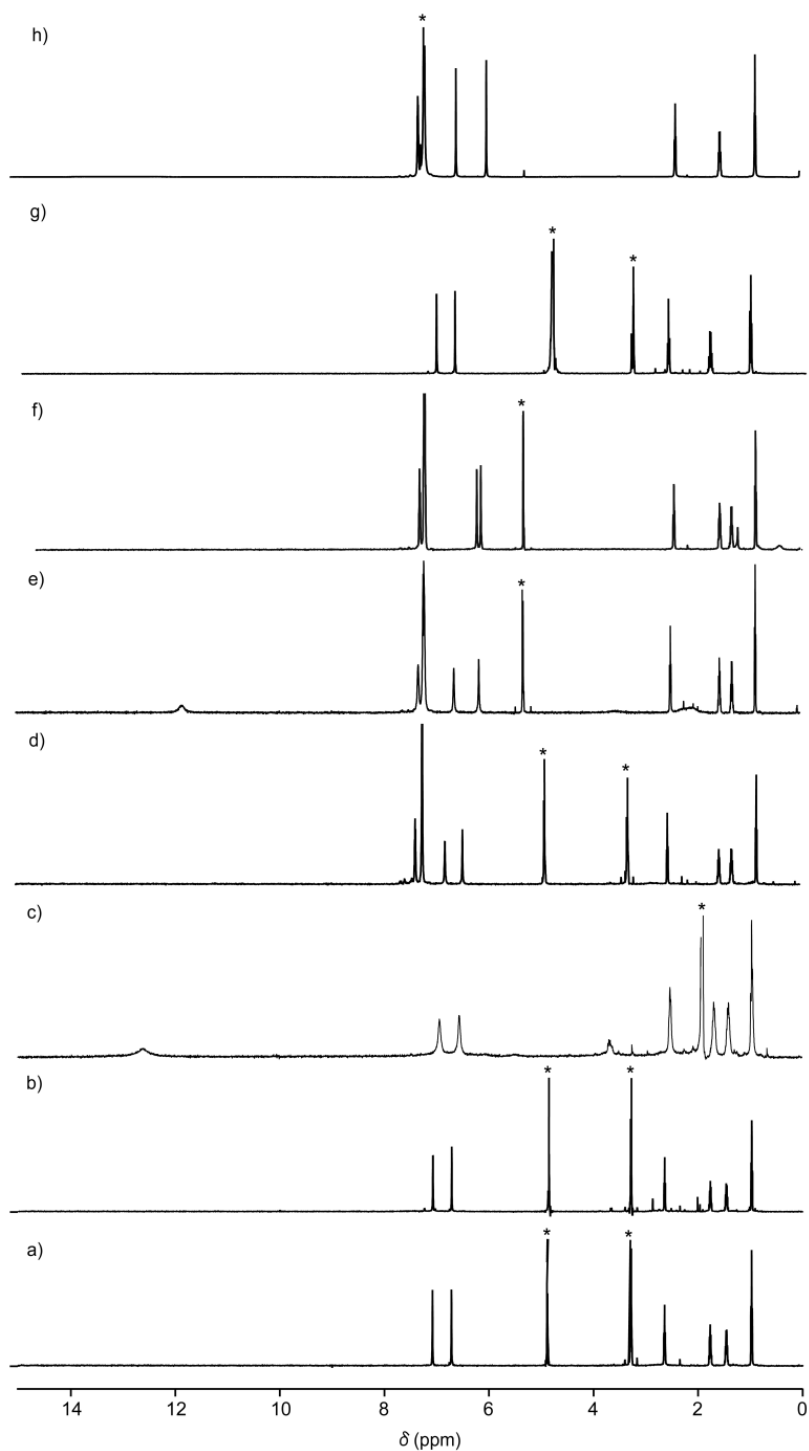


Figure 2-1. ^1H NMR spectra of (a) $[\mathbf{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in CD_3OD , (b) $[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$ in CD_3OD and (c) in CD_3CN , (d) $[\mathbf{1}(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ in CD_3OD and (e) in CD_2Cl_2 , (f) $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ in CD_2Cl_2 , (g) $[\mathbf{2Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in CD_3OD , and (h) $[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in CD_2Cl_2 .

2-3-2 構造

$[\mathbf{1Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中の $[\mathbf{1Cl}_2]$ の構造は, Figure 2-2 に示してあり, 結合距離と角度は, Table 2-4 にまとめてある. この構造では, 非対称単位に2つの独立したロジウム複核錯体がある. 各錯体中, 二つのロジウム原子が二つの吉草酸イオンによって架橋され, 各ロジウム原子にバイミダゾールが配位し, アクシシャル位に塩化物イオンが配位する. Rh—Rh の結合距離は 2.541(2) Å と 2.530(2) Å で, ランタン型錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ (2.387(1)—2.399(1) Å)^{16–20} よりわずかに長く, 平面キレート配位子を有するハーフランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ (2.574(1)Å, 2.601(1)Å),^{21,8(0)} および $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ (2.554(1) Å, 2.561(2) Å)²² より短い. Rh2—Cl2 と Rh4—Cl4 距離

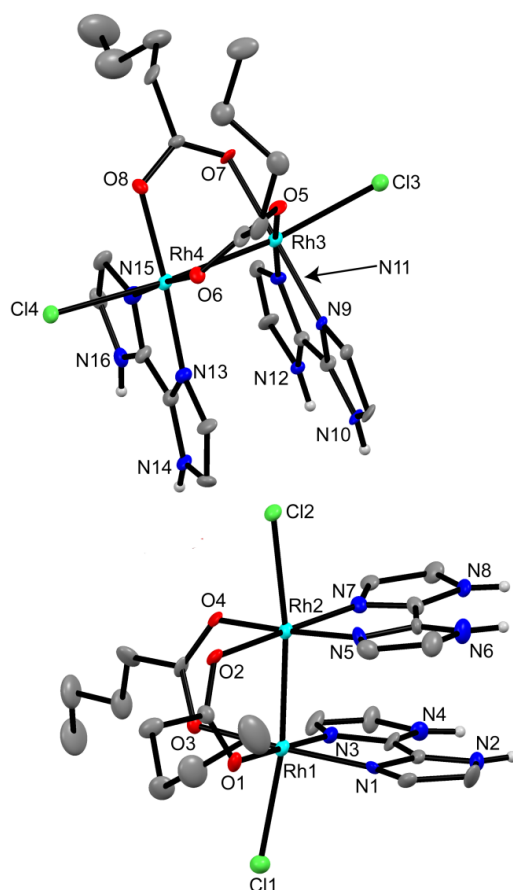


Figure 2-2. Structure of two independent $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{H}_2\text{bim})_2\text{Cl}_2]$ ($[\mathbf{1Cl}_2]$) in the crystal of $[\mathbf{1Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms, which are shown as small spheres of arbitrary radii.

は Rh1—Cl1 と Rh3—Cl3 距離よりはるかに長い。これは水素結合の環境の違いによるもので、Cl2 と Cl4 はピイミダゾールから二つの水素結合と水分子から一つの水素結合を受けているためである。この錯体の他の構造的特徴は N—Rh—Rh—N ねじれ角が約 22° および二つの配位平面(RhN₂O₂)の二面角が約 16° である。

[2Cl₂]·H₂O での [2Cl₂] の構造は、Figure 2-3 に示されており、結合距離と角度は、Table 2-2 にまとめてある。[2Cl₂] の構造は、[1Cl₂] の架橋配位子吉草酸イオンの代わりに酪酸イオンが架橋したことを除いて、非常に似ている。²³ Rh₂ の周りの結合距離および角度は、[1Cl₂] で観察されたものと非常に類似している。これは、カルボキシレート配位子のアルキル基は、錯体の Rh₂ 周りの構造に影響を与えないことを意味する。非対称の Rh-Cl 結合の長さも、この構造において観察される。これは、[1Cl₂]·H₂O で観察されたものと極めて類似した水素結合環境によって引き起こされ。錯体 [1Cl₂]·H₂O 及び [2Cl₂]·H₂O の構造では、イミダゾール配位子の窒素原子が隣接する錯体 (Figure 2-4 及び 2-5) の軸方向のクロロ配位子と水素結合によって非常によく似た二次元ネットワークを形

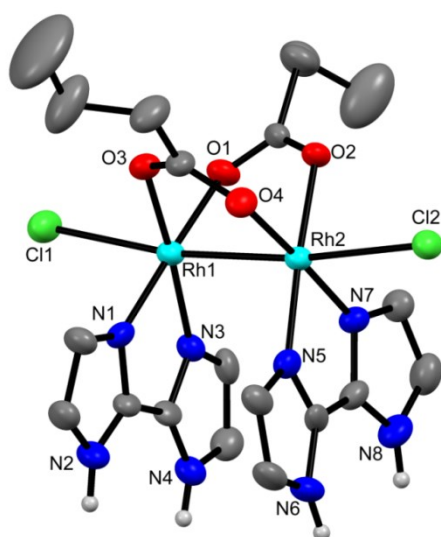


Figure 2-3. Structure of [Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂Cl₂] ([2Cl₂]) in the crystal of [2Cl₂]·H₂O, showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms, which are shown as small spheres of arbitrary radii.

成する。[1Cl₂]の構造では、2つの独立した分子が交互に積層された2つの独立した層を形成した。

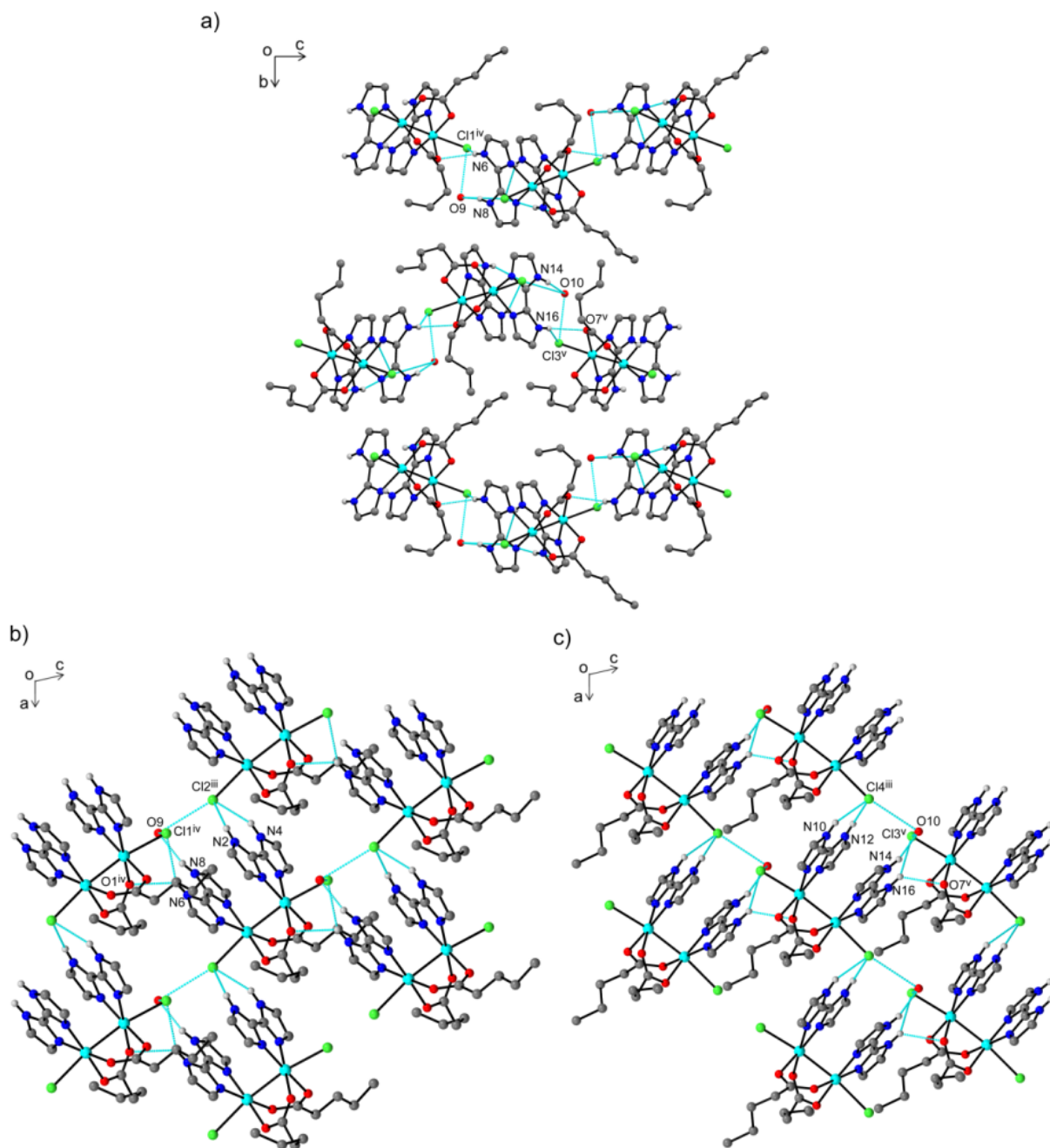


Figure 2-4. Packing diagrams of complex [1Cl₂] \cdot H₂O. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. (a) A view along the *a* axis. (b) Views of plane structures with (b) Rh1–Rh2 and (c) Rh2–Rh4 units along the *b* axis.

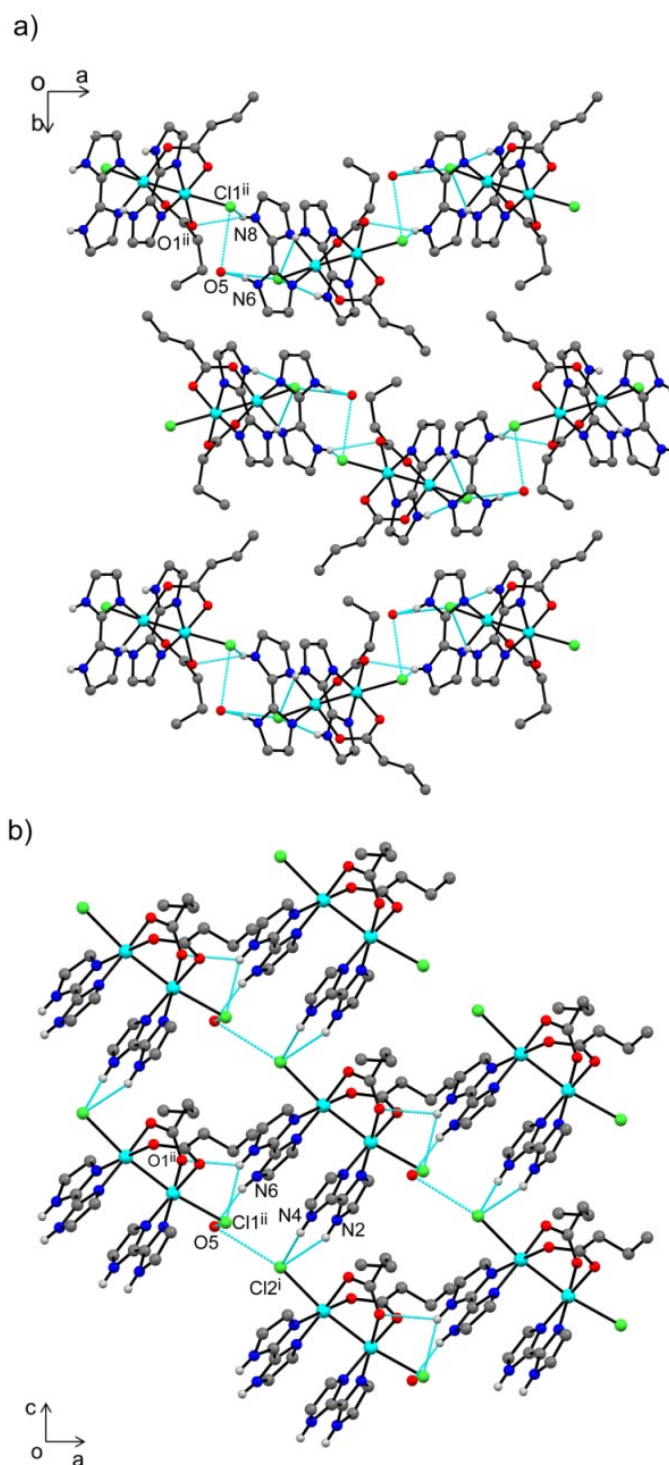


Figure 2-5. Packing diagrams of complex $[2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. (a) A view along the b axis. (b) A view of a plane structure along the b axis.

Table 2-2 Selected distances (Å) and angles (°)

[1Cl ₂] \cdot H ₂ O			
Rh1—Rh2	2.541 (2)	Rh3—Rh4	2.530 (2)
Rh1—N1	2.028 (16)	Rh3—N9	2.048 (15)
Rh1—N3	2.030 (19)	Rh3—N11	2.018 (17)
Rh1—O1	2.079 (14)	Rh3—O5	2.089 (12)
Rh1—O3	2.056 (13)	Rh3—O7	2.050 (12)
Rh1—Cl1	2.532 (5)	Rh3—Cl3	2.538 (5)
Rh2—N5	2.029 (17)	Rh4—N13	2.002 (16)
Rh2—N7	2.008 (17)	Rh4—N15	2.032 (16)
Rh2—O2	2.064 (13)	Rh4—O6	2.066 (12)
Rh2—O4	2.070 (13)	Rh4—O8	2.059 (13)
Rh2—Cl2	2.590 (5)	Rh4—Cl4	2.609 (5)
N1—Rh1—N3	79.8 (7)	N9—Rh3—N11	81.3 (6)
N1—Rh1—O1	98.9 (6)	N9—Rh3—O5	92.4 (5)
N1—Rh1—O3	173.9 (6)	N9—Rh3—O7	178.6 (6)
N3—Rh1—O1	178.7 (6)	N11—Rh3—O5	173.7 (6)
N3—Rh1—O3	94.3 (6)	N11—Rh3—O7	97.4 (6)
O1—Rh1—O3	87.0 (5)	O5—Rh3—O7	88.8 (5)
N1—Rh1—Cl1	92.7 (4)	N9—Rh3—Cl3	92.1 (4)
N3—Rh1—Cl1	91.4 (5)	N11—Rh3—Cl3	88.1 (5)
O1—Rh1—Cl1	88.5 (4)	O5—Rh3—Cl3	91.7 (4)
O3—Rh1—Cl1	88.5 (4)	O7—Rh3—Cl3	88.4 (4)
Rh2—Rh1—Cl1	170.80 (15)	Rh4—Rh3—Cl3	172.92 (13)
N5—Rh2—N7	79.7 (7)	N13—Rh4—N15	79.5 (7)
N5—Rh2—O2	96.3 (6)	N13—Rh4—O6	97.0 (6)
N5—Rh2—O4	175.4 (6)	N13—Rh4—O8	174.2 (6)
N7—Rh2—O2	175.9 (7)	N15—Rh4—O6	176.1 (6)
N7—Rh2—O4	95.9 (6)	N15—Rh4—O8	95.0 (6)
O2—Rh2—O4	88.1 (5)	O6—Rh4—O8	88.5 (5)
N5—Rh2—Cl2	87.3 (5)	N13—Rh4—Cl4	87.9 (5)
N7—Rh2—Cl2	89.8 (5)	N15—Rh4—Cl4	87.2 (5)
O2—Rh2—Cl2	89.4 (4)	O6—Rh4—Cl4	91.2 (4)
O4—Rh2—Cl2	91.4 (4)	O8—Rh4—Cl4	90.2 (4)
Rh1—Rh2—Cl2	172.28 (13)	Rh3—Rh4—Cl4	172.89 (12)

N1—Rh1—Rh2—N5	-20.2 (7)	O1—Rh1—Rh2—O2	-17.2 (5)
N3—Rh1—Rh2—N7	-19.8 (7)	O3—Rh1—Rh2—O4	-18.4 (5)
[2Cl ₂]·H ₂ O			
Rh1—Rh2	2.5291 (11)	Rh2—N5	1.990 (8)
Rh1—N1	2.017 (9)	Rh2—N7	2.000 (8)
Rh1—N3	2.037 (8)	Rh2—O2	2.050 (6)
Rh1—O1	2.064 (7)	Rh2—O4	2.052 (6)
Rh1—O3	2.069 (7)	Rh2—Cl2	2.594 (3)
Rh1—Cl1	2.540 (3)		
N1—Rh1—N3	79.1 (3)	N5—Rh2—N7	78.8 (3)
N1—Rh1—O1	177.9 (3)	N5—Rh2—O2	174.3 (3)
N3—Rh1—O1	98.8 (3)	N7—Rh2—O2	95.6 (3)
N1—Rh1—O3	93.8 (3)	N5—Rh2—O4	97.2 (3)
N3—Rh1—O3	172.8 (3)	N7—Rh2—O4	175.9 (3)
O1—Rh1—O3	88.3 (3)	O2—Rh2—O4	88.5 (3)
N1—Rh1—Cl1	90.7 (2)	N5—Rh2—Cl2	89.5 (2)
N3—Rh1—Cl1	92.2 (2)	N7—Rh2—Cl2	88.2 (2)
O1—Rh1—Cl1	89.5 (2)	O2—Rh2—Cl2	90.24 (19)
O3—Rh1—Cl1	88.76 (19)	O4—Rh2—Cl2	91.0 (2)
Rh2—Rh1—Cl1	171.56 (8)	Rh1—Rh2—Cl2	172.38 (6)
N1—Rh1—Rh2—N5	22.3 (3)	O1—Rh1—Rh2—O2	18.8 (3)
N3—Rh1—Rh2—N7	22.4 (3)	O3—Rh1—Rh2—O4	19.1 (3)
[2(PPh ₃) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O·C ₇ H ₈			
Rh1—Rh2	2.6112 (9)	Rh2—N5	2.015 (7)
Rh1—N1	2.032 (7)	Rh2—N7	2.015 (7)
Rh1—N3	2.011 (7)	Rh2—O2	2.067 (6)
Rh1—O1	2.052 (6)	Rh2—O4	2.053 (6)
Rh1—O3	2.064 (6)	Rh2—P2	2.560 (2)
Rh1—P1	2.483 (2)		
N1—Rh1—N3	79.6 (3)	N7—Rh2—N5	78.8 (3)
N1—Rh1—O1	171.4 (3)	N7—Rh2—O4	173.2 (3)
N1—Rh1—O3	99.9 (3)	N5—Rh2—O4	94.5 (3)
N3—Rh1—O1	91.9 (3)	N7—Rh2—O2	98.3 (3)
N3—Rh1—O3	177.1 (2)	N5—Rh2—O2	175.0 (2)
O1—Rh1—O3	88.4 (3)	O4—Rh2—O2	88.3 (3)

N1—Rh1—P1	88.45 (18)	N7—Rh2—P2	85.92 (18)
N3—Rh1—P1	92.18 (18)	N5—Rh2—P2	90.93 (17)
O1—Rh1—P1	93.41 (17)	O4—Rh2—P2	95.53 (17)
O3—Rh1—P1	90.71 (18)	O2—Rh2—P2	92.92 (16)
Rh2—Rh1—P1	173.48 (7)	Rh1—Rh2—P2	176.07 (7)
N1—Rh1—Rh2—N5	23.8 (3)	O1—Rh1—Rh2—O2	18.5 (3)
N3—Rh1—Rh2—N7	24.6 (3)	O3—Rh1—Rh2—O4	18.6 (3)
[1'(PPh ₃) ₂]			
Rh1—Rh1'	2.6329 (14)	Rh2—Rh2'	2.6176 (13)
Rh1—N1	1.999 (7)	Rh2—N5	2.000 (7)
Rh1—N3	2.027 (7)	Rh2—N7	2.031 (7)
Rh1—O1	2.075 (6)	Rh2—O3	2.074 (6)
Rh1—O2	2.063 (6)	Rh2—O4	2.055 (6)
Rh1—P1	2.509 (3)	Rh2—P2	2.463 (3)
N1—Rh1—N3	79.0 (4)	N5—Rh2—N7	78.8 (4)
N1—Rh1—O2	96.2 (3)	N5—Rh2—O4	93.5 (3)
N3—Rh1—O2	175.1 (3)	N7—Rh2—O4	172.3 (3)
N1—Rh1—O1	175.1 (3)	N5—Rh2—O3	175.9 (3)
N3—Rh1—O1	97.2 (3)	N7—Rh2—O3	97.9 (3)
O2—Rh1—O1	87.6 (3)	O4—Rh2—O3	89.8 (2)
N1—Rh1—P1	90.8 (2)	N5—Rh2—P2	92.8 (2)
N3—Rh1—P1	85.9 (2)	N7—Rh2—P2	89.16 (19)
O2—Rh1—P1	93.0 (2)	O4—Rh2—P2	90.53 (19)
O1—Rh1—P1	92.15 (19)	O3—Rh2—P2	89.5 (2)
Rh1'—Rh1—P1	175.39 (6)	Rh2'—Rh2—P2	171.09 (8)
N1—Rh1—Rh1'—N3'	-11.1 (4)	N5—Rh2—Rh2'—N7'	-11.5 (4)
O1—Rh1—Rh1'—O2'	-11.8 (3)	O3—Rh2—Rh2'—O4'	-15.6 (2)
[2'(PPh ₃) ₂]			
Rh1—Rh2	2.6372 (6)	Rh3—Rh4	2.6202 (6)
Rh1—N3	2.015 (5)	Rh3—N9	2.014 (5)
Rh1—N1	2.017 (5)	Rh3—N11	2.031 (5)
Rh1—O1	2.063 (4)	Rh3—O5	2.061 (4)
Rh1—O3	2.075 (4)	Rh3—O7	2.070 (4)
Rh2—N7	2.016 (5)	Rh4—N15	2.011 (5)
Rh2—N5	2.030 (5)	Rh4—N13	2.032 (5)

Rh2—O2	2.056 (4)	Rh4—O8	2.064 (4)
Rh2—O4	2.059 (4)	Rh4—O6	2.091 (4)
Rh1—P1	2.5172 (15)	Rh3—P3	2.4513 (15)
Rh2—P2	2.5395 (15)	Rh4—P4	2.4472 (15)
N3—Rh1—O1	175.56 (18)	N9—Rh3—O5	93.68 (18)
N1—Rh1—O1	95.51 (19)	N11—Rh3—O5	173.37 (17)
N3—Rh1—O3	94.61 (18)	N9—Rh3—O7	176.49 (18)
N1—Rh1—O3	174.12 (19)	N11—Rh3—O7	97.80 (18)
O1—Rh1—O3	89.82 (17)	O5—Rh3—O7	88.77 (16)
N3—Rh1—P1	85.53 (14)	N9—Rh3—P3	93.08 (14)
N1—Rh1—P1	89.66 (14)	N11—Rh3—P3	87.59 (14)
O1—Rh1—P1	94.12 (12)	O5—Rh3—P3	91.55 (12)
O3—Rh1—P1	92.44 (12)	O7—Rh3—P3	89.37 (12)
N7—Rh2—O2	175.17 (18)	N15—Rh4—O8	94.31 (19)
N5—Rh2—O2	96.20 (19)	N13—Rh4—O8	174.04 (18)
N7—Rh2—O4	94.00 (19)	N15—Rh4—O6	175.34 (18)
N5—Rh2—O4	173.8 (2)	N13—Rh4—O6	96.79 (18)
O2—Rh2—O4	89.99 (17)	O8—Rh4—O6	89.06 (17)
N7—Rh2—P2	92.53 (14))	N15—Rh4—P4	92.05 (14)
N5—Rh2—P2	86.18 (14)	N13—Rh4—P4	87.78 (14)
O2—Rh2—P2	89.91 (12)	O8—Rh4—P4	91.01 (12)
O4—Rh2—P2	93.97 (12)	O6—Rh4—P4	91.10 (11)
Rh2—Rh1—P1	175.69 (4)	Rh4—Rh3—P3	171.14 (4)
Rh1—Rh2—P2	173.73(4)	Rh3—Rh4—P4	173.57 (4)
N3—Rh1—Rh2—N7	-12.5 (2)	N11—Rh3—Rh4—N15	-11.6 (2)
N1—Rh1—Rh2—N5	-12.1 (2)	N9—Rh3—Rh4—N13	-11.5 (2)
O1—Rh1—Rh2—O2	-12.63 (17)	O7—Rh3—Rh4—O8	-14.53 (17)
O3—Rh1—Rh2—O4	-12.73 (18)	O5—Rh3—Rh4—O6	-14.45 (16)

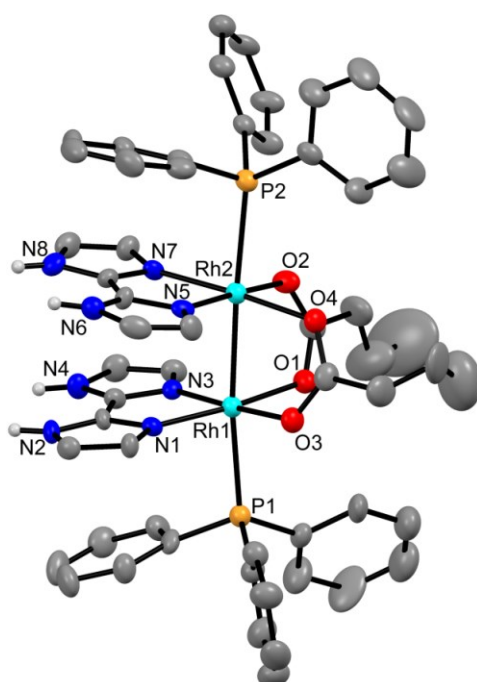


Figure 2-6. Structure of $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ ($[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$) in the crystal of $[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms, which are shown as small spheres of arbitrary radii.

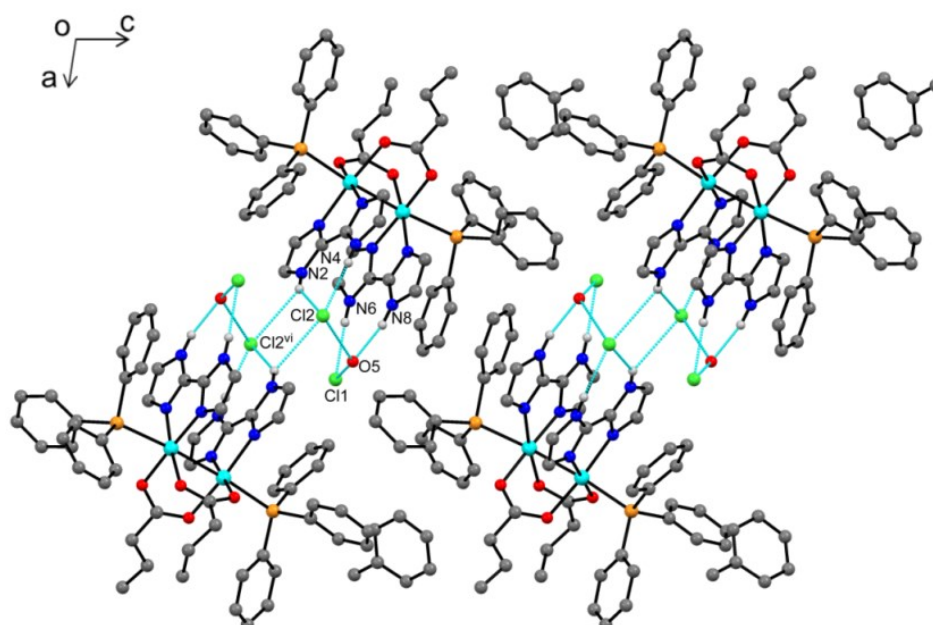


Figure 2-7. Packing diagrams of the crystal of $[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines.

$[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ 中の $[\mathbf{2}(\text{PPh}_3)_2]^+$ の構造は、Figure 2-6に示されており、重要な結合距離と角度は、Table 2-2にまとめてある。Rh—Rh距離は $2.6112(9)\text{\AA}$ で、 $[\mathbf{2Cl}_2]$ と $[\mathbf{1Cl}_2]$ のRh—Rh距離より長い。アキシアル配位子がクロロ配位子の錯体より、ホスフィン配位子の錯体($[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{PPh}_3)_2]$ $2.451(1)\text{\AA}$)²⁴の方がRh—Rh距離はより長い。その他の構造的特徴は、 $[\mathbf{2Cl}_2]$ と変わらない：N—Rh—Rh—Nねじれ角が約 24° および二つの配位子平面(RhN_2O_2)の二面角が約 15° である。結晶中では、隣接する二つの錯体は、塩化物イオン (Figure 2-7) を共有することで水素結合により二量体を形成している。

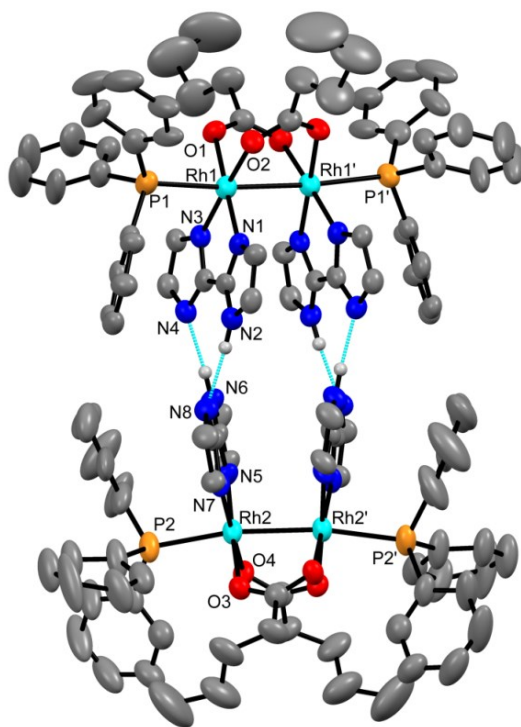


Figure 2-8. Structure of $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ ($[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$) showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms, which are shown as small spheres of arbitrary radii.

$[1'(\text{PPh}_3)_2]_2$ の構造は, Figure 2-8 に示されており, 選択した結合距離と角度は, Table 2-2 まとめてある. 各ビイミダゾレート(Hbim^-)配位子の NH から, 近隣した錯体の Hbim^- の N に水素供与した 4 つの水素結合によって, 2 つのロジウム複核錯体が連結されている. 二量体は 2 つの Rh—Rh の結合を二等分する結晶学的な 2 回軸上にある. 結晶学的に独立な 2 つのロジウム複核錯体の Rh—Rh 結合距離(2.6329(14), 2.6176(13) Å)は類似している. N—Rh—Rh—N ねじれ角は約 11° で, $[2(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ のものより小さくなっている.

$[2'(\text{PPh}_3)_2]_2$ の構造は $[1'(\text{PPh}_3)_2]_2$ と非常に類似しているが, 結晶学的に 1 つの独立なロジウム複核錯体二量体がある (Figure 2-9). 結合距離および角度を Table 2-2 に示した. Rh—Rh と Rh—P 結合距離および N—Rh—Rh—N ねじれ角などは, $1'(\text{PPh}_3)_2]_2$ の対応する値に非常に類似している. ビイミダゾレート錯体の小さいねじれ角は, ロジウム複核ユニット間の相補的な水素結合に起因する可能性がある. 各ロジウム複核ユニット上の 2

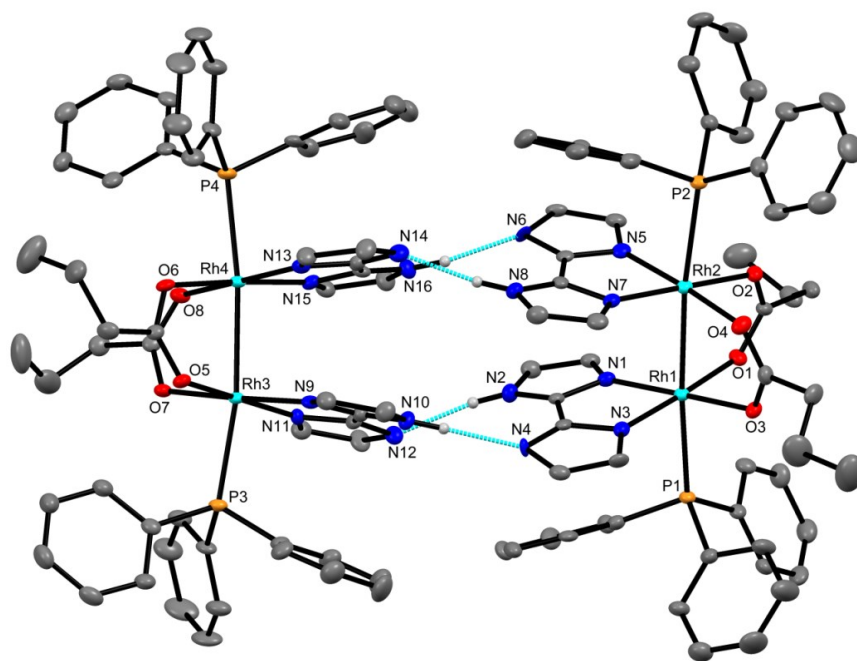


Figure 2-9. Structure of $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ ($[2'(\text{PPh}_3)_2]_2$) showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity except those on N atoms, which are shown as small spheres of arbitrary radii.

つの Hbim-配位子間の二面角は、約 16°である。これらの角度は異なるロジウム複核ユニットのビイミダゾレート配位子間で同一平面内の自己相補的な水素結合をすることを妨害する。そのため、二量体を形成するビイミダゾレートは共平面にはならず、Rh1-Rh1' と Rh2-Rh2' は C_2 軸まわりで ($\angle \text{RhRh}_{2c}-\text{RhRh}_{2c}$) 25.7°ずれて配置しており、水素結合したビイミダゾレート環のなす二面角は 34.99(13)°となっている ([2'(PPh₃)₂]₂ の場合は 28.4°, と 36.69(9), 35.58(9)°)。水素結合距離は 2.742 と 2.770 Å で、今まで報告されてきたビイミダゾレートの水素結合錯体 [ReX₂(PR₃)₂(Hbim)] (X = Cl, I, R = Me, Pr, Bu) とほぼ同じである。錯体 [ReCl₂(PBu₃)₂(Hbim)]₂ では水素結合に沿って移動することができたので、容易に二つのビイミダゾレート間での NH プロトンが容易に交換できる。一方、もし錯体 [1'(PPh₃)₂] の構造のままプロトンが N6 と N2 から N4 と N8 に移動するならば、得られた水素結合 NH...N のなす角度は約 168°から約 147°になる。

2-3-3 電子スペクトル

[1Cl₂] の MeOH 中と [1](PF₆)₂ の MeOH および MeCN 中の電子吸収スペクトルを Figure 2-10 に示す。[1](PF₆)₂ は MeCN 中では $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ に帰属されるピークが 566 nm に観測され、溶媒が MeOH の時にはレッドシフトし 605 nm に観測された。N 供与性溶媒および O 供与性溶媒との間の類似のシフトは、ランタン型または他の M—M 結合ロジウム複核錯体に報告されている。^{21,25,26} これは [1]²⁺ イオンは、MeOH および MeCN 中では、それぞれが [1(MeOH)₂]²⁺ および [1(MeCN)₂]²⁺ として存在することを示している。[1Cl₂] と [1](PF₆)₂ のスペクトルの違いは塩化物イオンが完全には解離していないことを示唆している。錯体 [1(PPh₃)₂](PF₆)₂ と [1'(PPh₃)₂]₂ の電子スペクトルを同様に Figure 2-10 に示した。

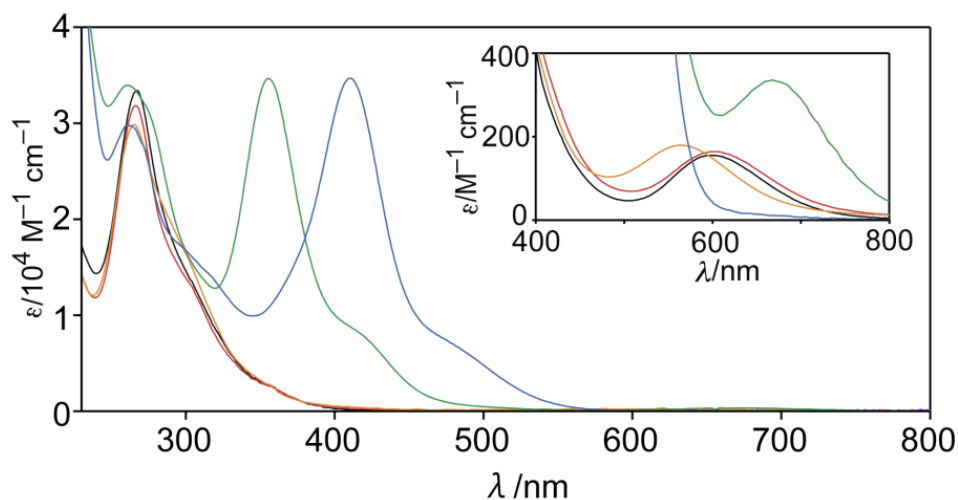


Figure 2-10. UV-vis absorption spectra of $[\mathbf{1}Cl_2]$ (black) in MeOH, $[\mathbf{1}](PF_6)_2$ in MeOH (red) and in MeCN (orange), and $[\mathbf{1}(PPh_3)_2](PF_6)_2$ (blue) and $[\mathbf{1}'(PPh_3)_2]$ (green) in CH_2Cl_2 .

$[\mathbf{1}'(PPh_3)_2]$ の吸光係数はロジウム複核錯体当たりで計算した。 $[\mathbf{1}(PPh_3)_2](PF_6)_2$ は 408 nm での比較的強いバンドを示している。これは報告されているホスフィン配位ランタン型錯体 $[Rh_2(O_2CR)_4(PR_3)_2]$ ($R = Ph, cyclohexyl$) の $\sigma(Rh-Rh) \rightarrow \sigma^*(Rh-Rh)$ 遷移に帰属される吸収バンドの範囲内にある。²⁷ $[\mathbf{1}'(PPh_3)_2]$ の場合は $\sigma(Rh-Rh) \rightarrow \sigma^*(Rh-Rh)$ に帰属されるバンドが $[\mathbf{1}(PPh_3)_2](PF_6)_2$ と比較してより高エネルギー領域に観測された。

2-3-4 サイクリックボルタンメトリー

錯体 $[\mathbf{1}(PPh_3)_2](PF_6)_2$ の MeCN 中でサイクリックボルタモグラムは -2.1 V から 1.9 V の間に明白な酸化還元波は観測されなかった (Figure 2-11)。しかし、錯体 $[\mathbf{1}(PPh_3)_2](PF_6)_2$ と $[\mathbf{1}'(PPh_3)_2]$ は CH_2Cl_2 中で、いくつかの酸化波が示し、これらを Figure 2-12 に示した。ビイミダゾール配位錯体 $[\mathbf{1}(PPh_3)_2](PF_6)_2$ には一つの可逆的な酸化波 ($E_{1/2} = 0.208$ V) と二つの非可逆的な酸化波 ($E_{pa} = 0.484$ V and 0.697 V) が観測された。最初の可逆的な酸化波はロジウム複核錯体の Rh_2^{4+}/Rh_2^{5+} に割り当てられると考えられる。一方、ビイミダゾール配位二量体 $[\mathbf{1}'(PPh_3)_2]$ は二組の連続した可逆的な酸化と一つの非可逆的な酸化波

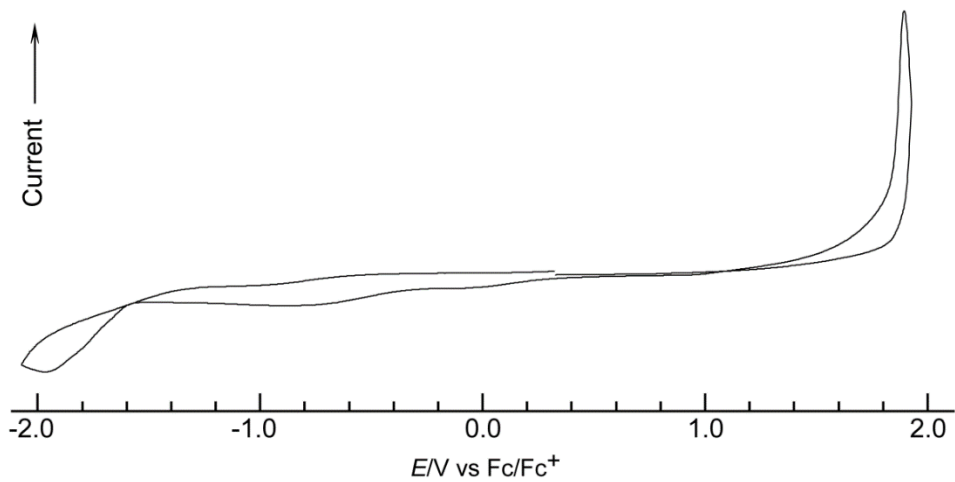


Figure 2-11. Cyclic voltammograms of (a) $[2](PF_6)_2$ in MeCN.

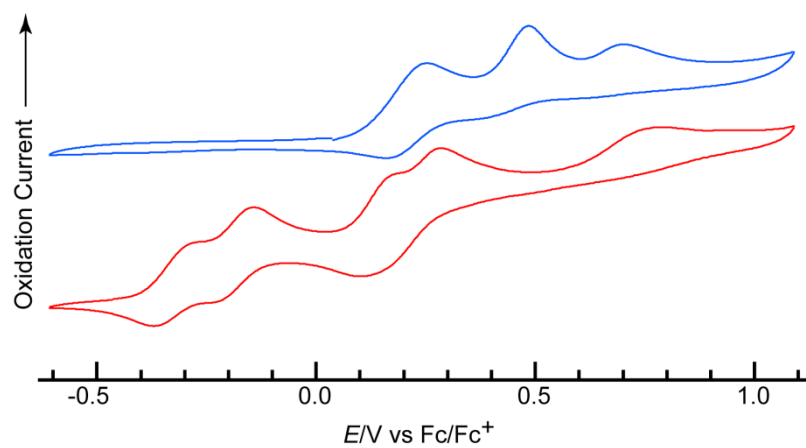


Figure 2-12. CVs of $[1(PPh_3)_2](PF_6)_2$ (blue) and $[1'(PPh_3)_2]$ in CH_2Cl_2 (red).

が観測された. 最初の連続した可逆的な酸化波 $E_{1/2} = -0.325 \text{ V}$ と -0.186 V はそれぞれ $\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{4+}/\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{5+}$ と $\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{5+}/\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{5+}$ に割り当てられる. この最初の連続した酸化波が錯体 $[\mathbf{1}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ での相当する酸化波より 0.5 V 負側にシフトしている. これは, 二量体 $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ が無電荷のため, より容易に酸化されることを示している.

2-3-5 ESR

酸化過程の確認と酸化種の電子状態を調べるため, 電気化学的に酸化した種の ESR スペクトルを測定した. 錯体 $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ を $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液に溶かし, 電気化学的に定電位 (-0.057 V) で酸化すると, 溶液が赤から青緑に変色したので, この青緑色の溶液を素早く凍らし, ESR スペクトルを測定した (Figure 2-13). ESR スペクトルには軸対称種のシグナルが観測され, $g_{\perp} = 2.14$ で $A_{\perp}(\text{P}) 14.9 \text{ mT}$ のトリプレットで, $g_{\parallel} = 2.00$ で $A_{\parallel}(\text{P}) 19.80 \text{ mT}$ と $A_{\parallel}(\text{Rh}) 1.54 \text{ mT}$ のトリプルトリプレットだった. この値は以前報告されたランタン型錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$ の g 値の範囲内におり, シグナルの形状も非常に似ている.²⁸ また, 錯体 $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ 中の錯体全体に電子が非局在化せず, どちらか一方が一電子酸化したもののシグナルであると考えられる. これは, Rh—Rh 間の結合は d_2 軌道からなる σ ラジカルであることを示している. 酸化した青緑色の溶液は電解を続けていくと薄黄色になり, ESR スペクトルが観測できなかったことから, 酸化種は安定ではなく, 分解すると考えられる. さらに高い電位 (0.81 V) での酸化を試みたが, 溶液の色の変化がより速く ESR スペクトルを測定することはできなかった. 以上のようになり, 水素結合している二量体 $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ は二量体全体での一電子酸化が進むのではなく, 片方が酸化されてからもう一方が酸化されていると考えられる. また, エカトリアル配位子との相互作用がほとんど無く, ビイミダゾレート配位子を介した電子的相互作用は考えにくい. 酸化種の電子スペクトルにおいても IVCT バンドが確認されなかった (Figure 2-14). 以上のことから, ダイマー $[\mathbf{1}'(\text{PPh}_3)_2]_2^+$ はプロトン—電子連動混合原子価

状態であると考えられる。

均化定数 $K_c = \exp(\Delta E_{1/2}/25.69 \text{ mV})$ は混合原子価化合物の電子カップリングの度合いを示し、M-Bridge-M系の混合原子価化合物の研究ではしばしば $K_c > 10^6$ でクラスⅢ(完全に非局在化)となるものも知られている。特に、最近ではプロトン連動混合原子価化合物の安定性についての議論でも指標になっている。例えば、 $[\text{M}(\text{TiPB})_3(\text{HDON})]_2$ (M = Mo, W) では K_c それぞれ 233, 111 であり、 $[\text{I}'(\text{PPh}_3)_2]_2$ と同程度の安定性である。^{5,6} また、ビイミダゾレート二量体 $[\text{ReCl}_2(\text{PBu}_3)_2(\text{Hbim})]_2$ は水素結合したビイミダゾレートが同一平面にあるのに対して、本研究の錯体では比較して水素結合したビイミダゾレート環の間の二面角は $34.99(13)^\circ$ と大きく、Rh—Rh間の σ が HOMO であることから電子的な相互作用があることは考えにくい。しかし、このような大きな二面角の間にプロトン移動した場合、水素結合が大きく角度を有するため、実際に安定となるのかを理論計算により確認することにした。

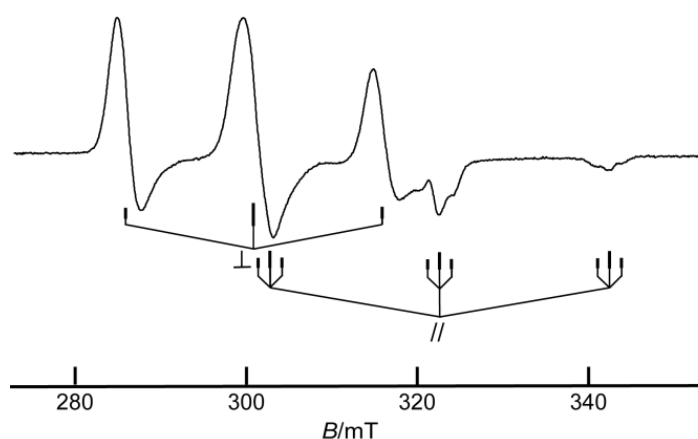


Figure 2-13. ESR spectrum of electrochemically oxidized $[\text{I}'(\text{PPh}_3)_2]_2^+$ in frozen CH_2Cl_2 solution including 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ at 77 K.

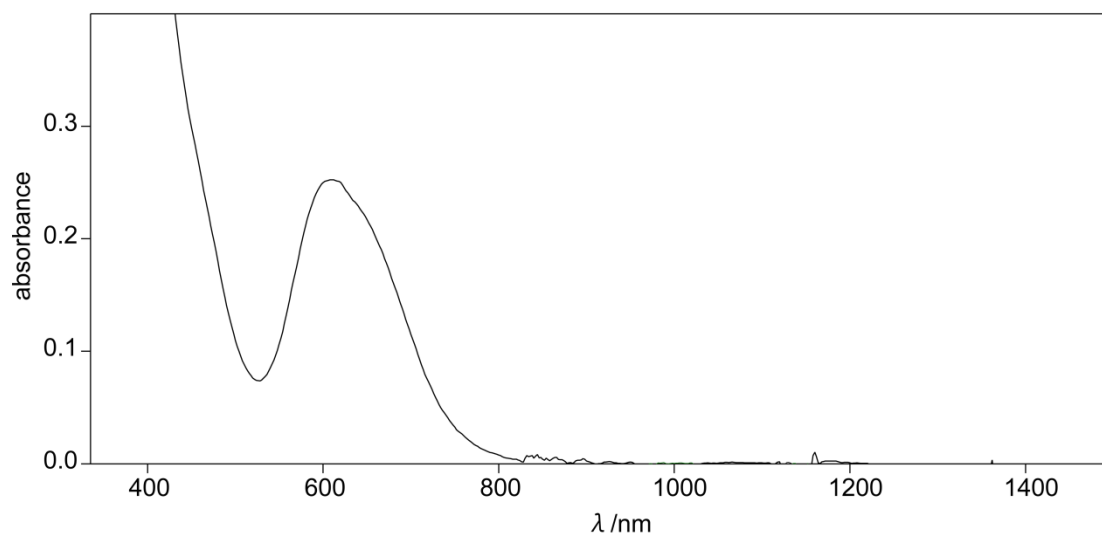


Figure 2-14. UV-vis spectra of electrochemically oxidized $[1'(PPh_3)_2]_2$ in CH_2Cl_2 .

2-3-6 理論計算

理論的な計算は、混合原子価状態のプロトンが移動した際の水素結合の安定性を確認するために、中性体 $[Rh^{II}_2(O_2CMe)_2(Hbim)_2(PMe_3)_2]_2$ ($[3']_2$) と一電子酸化状態 $\{[Rh_2(O_2CMe)_2(Hbim)_2(PMe_3)_2]\}^+$, $[Rh_2(O_2CMe)_2(H_2bim)(Hbim)(PMe_3)_2][Rh_2(O_2CMe)_2(Hbim)(bim)(PMe_3)_2]^+$, $[Rh_2(O_2CMe)_2(H_2bim)_2(PMe_3)_2][Rh_2(O_2CMe)_2(bim)_2(PMe_3)_2]^+$ ($[3][3'']^+$) の四つのモデルについて計算を行ったが、構造最適化の計算の収束できたのは中性体 $[Rh^{II}_2(O_2CMe)_2(Hbim)_2(PMe_3)_2]_2$ ($[3']_2$) と一電子酸化状態 $Rh_2(O_2CMe)_2(H_2bim)_2(PMe_3)_2[Rh_2(O_2CMe)_2(bim)_2(PMe_3)_2]^+$ ($[3][3'']^+$) の二つである。中性体 $[3']_2$ の構造は C_2 対称で最適化され、得られた結果を Table 2-3 にまとめた。HOMO は σ であり、ESR から得られた結果と同じである。中性体 $[3']_2$ の計算結果と $[1'(PPh_3)_2]_2$ の結晶構造を比較してみると、中性体 $[3']_2$ の計算結果では金属間結合が約 2.680 Å ぐらいで、結晶構造と比べて僅かに伸びている。水素結合は 2.850 Å で、結晶構造の水素結合長より約 0.1 Å 長く、2 つの Rh—Rh 結合の中心を通る直線回りでのなす角度は 18.58° と小さくなっている。それ以外

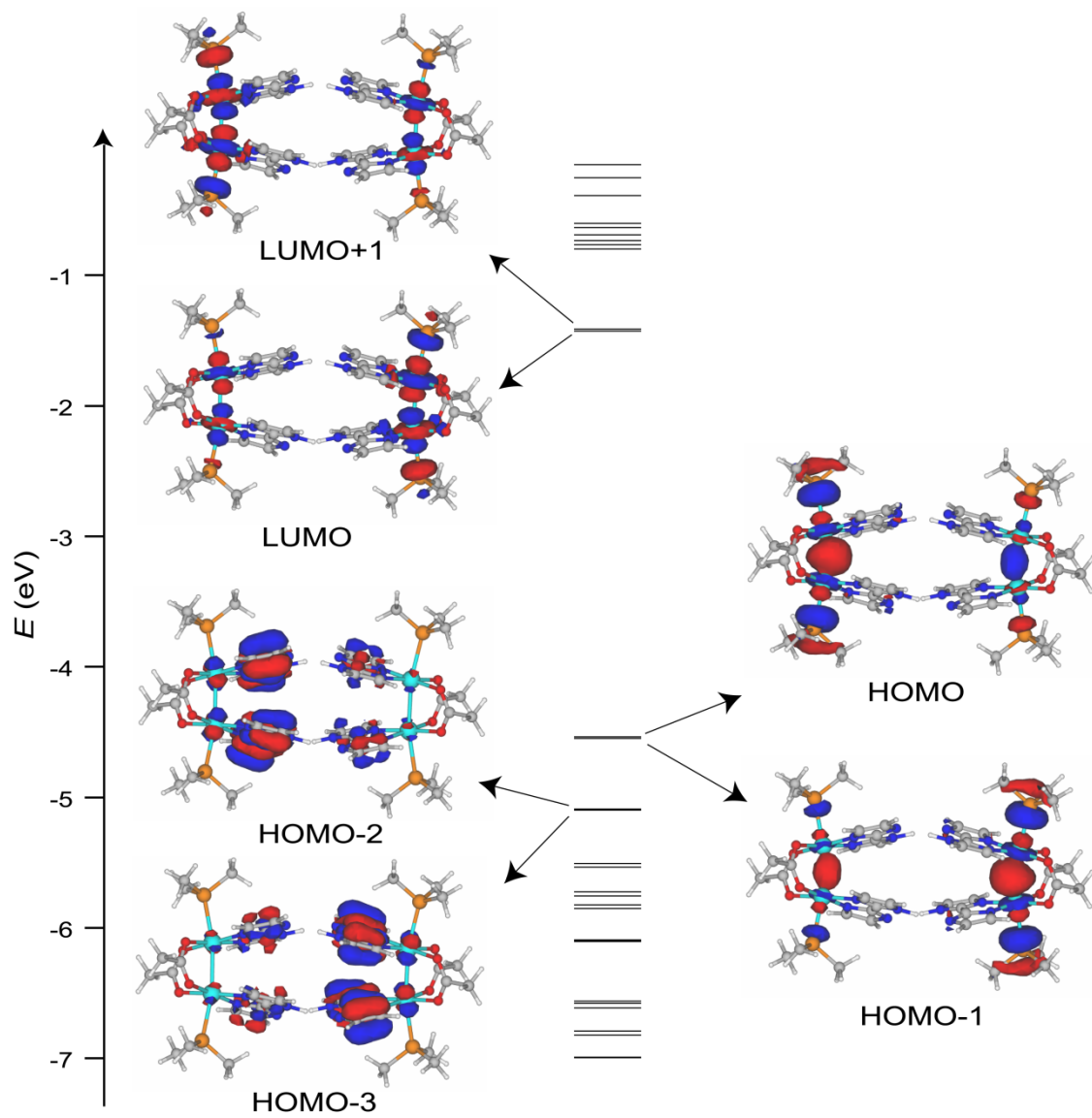


Figure 2-15. MO diagram of $[3']_2$.

Table 2-3. Calculated bond Lengths (Å) for [3']₂ and [3][3'']⁺

	[1'(PPh ₃) ₂]	[2'(PPh ₃) ₂]	[3'] ₂	[3][3''] ⁺
Rh—Rh	2.625	2.628	2.680	2.685, ^a 2.883 ^b
Rh—O	2.066	2.063	2.117	2.102, ^a 2.117 ^b
Rh—N	2.014	2.020	2.057	2.061, ^a 2.035 ^b
Rh—P	2.486	2.488	2.547	2.532, ^a 2.357 ^b

^a Distances for [3]²⁺. ^b Distances for [3'']⁺.

に大きな違いは見られず、中性体[3']₂の構造最適化の結果は結晶構造とほぼ一致している。構造最適化した中性体[3']₂の構造からプロトンを全部片方に寄せ、一電子酸化状態[3][3'']⁺のモデルで最適化したところ、ダイマーの片方(プロトンが移動された方)のロジウム錯体だけが酸化された不対電子軌道が得られた。最適化した一電子酸化種[3][3'']⁺の構造を見ると、酸化され、脱プロトンしたロジウム錯体[3'']⁺の金属間距離が2.883 Åと中性体[3]²⁺の金属間距離2.685 Åより約0.2 Åぐらい伸びた。水素結合長は中性体[3']₂より短くなっている。また、∠RhRh_{2c}—RhRh_{2c}が15.64°と中性体より約3°小さく、水素結合したビイミダゾレート環のなす二面角も27.31°と小さくなり、N—H⋯N角度は169°であり、中性体のままプロトンが移動したときの143°に比較して直線に近い。以上のことから、一電子酸化状態[3][3'']⁺では電子移動に伴い一方のロジウムからプロトンが移動すると共にロジウム間距離が伸びるだけでなく、錯体間の配置が変化し、より安定な水素結合となるような変化が起きることが示唆される。

2-4 まとめ

バイミダゾレート配位四重水素結合ダイマー[**1'**(PPh₃)₂]₂と[**2'**(PPh₃)₂]₂の合成に成功し、構造とその性質を明らかにした。二量体錯体[**1'**(PPh₃)₂]₂が相補的水素結合したバイミダゾレート配位子間には非共平面にもかかわらず、比較的安定したプロトン共役混合原子価状態を示している。混合原子価錯体[**3**][**3''**]⁺の理論計算は電子とプロトンの連動を伴ってロジウム複核錯体が安定化されていることを示唆している。酸化種は CV 時間スケールで安定しているが、単離することはできなかった。これは酸化されることにより錯体[**1'**(PPh₃)₂]₂の HOMO である σ (Rh—Rh)から電子が取り去られ、Rh—Rh 結合が弱くなることが原因と考えられる。二量体錯体酸化種[**1'**(PPh₃)₂]₂⁺がモノマ酸化種[**1**(PPh₃)₂]³⁺に比較して、二量体錯体では2つの錯体がお互いに水素結合することによって Rh—Rh の切断に制限を与え、また脱プロトン化アニオン性の錯体中のロジウム原子間の反発力が小さいためと考えられる。ロジウム複核錯体の HOMO は架橋配位子と軸配位子の選択で変更させることができる。例えばπ-供与性架橋配位子は HOMO を δ*(Rh—Rh)軌道にあげることができる。そのため、π-供与性架橋配位子を有するロジウム複核錯体にバイミダゾール配位子を導入する研究が必要である。

REFERENCES

1. Sun, H.; Steeb, J.; Kaifer, A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2820-2821.
2. Goeltz, J. C.; Kubiak, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17390-17392.
3. Canzi, G.; Goeltz, J. C.; Henderson, J. S.; Park, R. E.; Maruggi, C.; Kubiak, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1710-1713.
4. Tadokoro, M.; Inoue, T.; Tamaki, S.; Fujii, K.; Isogai, K.; Nakazawa, H.; Takeda, S.; Isobe, K.; Koga, N.; Ichimura, A.; Nakasuji, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938-5942.
5. Wilkinson, L. A.; McNeill, L.; Meijer, A. J. H. M.; Patmore, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1723-1726.
6. Wilkinson, L. A.; McNeill, L.; Scattergood, P. A.; Patmore, N. J., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9683-9691.
7. (a) Kawamura, T.; Ebihara, M.; Miyamoto, M., *Chem. Lett.* **1993**, 1509-1512. (b) Kawamura, T.; Maeda, M.; Miyamoto, M.; Usami, H.; Imaeda, K.; Ebihara, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8136-8142. (c) Kawamura, T.; Kachi, H.; Fujii, H.; Kachi-Terajima, C.; Kawamura, Y.; Kanematsu, N.; Ebihara, M.; Sugimoto, K.; Kuroda-Sowa, T.; Munakata, M., *Bull. Chem. Soc. Jan.* **2000**, *73*, 657-668. (d) Yang, Z.; Fujinami, T.; Ebihara, M.; Nakajima, K.; Kitagawa, H.; Kawamura, T., *Chem. Lett.* **2000**, 1006-1007. (e) Yang, Z.; Ebihara, M.; Kawamura, T.; Okubo, T.; Mitani, T., *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*, 97-106. (f) Takazaki, Y.; Yang, Z.; Ebihara, M.; Inoue, K.; Kawamura, T., *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 120-121. (g) Fuma, Y.; Ebihara, M.; Kutsumizu, S.; Kawamura, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12238-12239. (h) Ebihara, M.; Fuma, Y., *Acta*

- Crystallogr.* **2006**, *C62*, m556-558. (i) Fuma, Y.; Ebihara, M., *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1298-1299. (j) Yang, Z.; Ebihara, M.; Kawamura, T., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2465-2471. (k) Fuma, Y.; Miyashita, O.; Kawamura, T.; Ebihara, M., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8242-8251. (l) Ebihara, M.; Fuma, Y., *Acta Crystallogr.* **2013**, *B69*, 480-489. (m) Uemura, K.; Fukui, K.; Yamasaki, K.; Matsumoto, K.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7323-7330. (n) Uemura, K.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7919-7921. (o) Uemura, K.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5535-5550. (p) Uemura, K.; Kanbara, T.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4621-4628.
8. (a) Crawford, C. A.; Matonic, J. H.; Huffman, J. C.; Folting, K.; Dunbar, K. R.; Christou, G., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2361-2371. (b) Pruchnik, F. P.; Jakimowicz, P.; Ciunik, Z.; Stanislawek, K.; Oro, L. A.; Tejel, C.; Ciriano, M. A., *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 19-22. (c) Chifotides, H. T.; Catalan, K. V.; Dunbar, K. R., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8739-8747. (d) Pruchnik, F. P.; Jutarska, A.; Ciunik, Z.; Pruchnik, M., *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 609-616. (e) Yoshimura, T.; Umakoshi, K.; Sasaki, Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7106-7115. (f) Pruchnik, F. P.; Jutarska, A.; Ciunik, Z.; Pruchnik, M., *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3019-3026. (g) Cwikowska, M.; Pruchnik, F. P.; Pavlyuk, O.; Lafalet, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., *Polyhedron* **2010**, *29*, 3059-3065.
9. Pruchnik, F. P.; Bien, M.; Lachowicz, T., *Met.-Based Drugs* **1996**, *3*, 185-195.
10. Wakita, K. *Yadokari-XG, Software for Crystal Structure Analyses*, 2001; C. Kabuto, S. Akine, T. Nemoto, and E. Kwon, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **2009**, *51*, 218.
11. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.

12. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
13. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; J. A. Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
14. Hey, P. J.; Watt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 870-874.
15. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
16. Dikareva, L. M.; Sadikov, G. G.; Baranovskii, I. B.; Porai-Koshits, M. A., *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 1725.
17. Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Sadeghi, B. S.; Santarsiero, B. D.; Gray, H. B., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1154-1162.
18. Miskowski, V. M.; Dallinger, R. F.; Christoph, G. G.; Morris, D. E.; Spies, G. H.; Woodruff, W. H., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2127-2132.

19. Galdecka, E.; Galdecki, Z.; Pruchnik, F. P.; Starosta, R., *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 100-103.
20. Varshavskii, Y. S.; Cherkasova, T. G.; Bicol'skii, A. B.; Vorontsov, I. I., *Russ. J. Inorg. Chem.* **2001**, *46*, 685.
21. Galdecka, E.; Galdecki, Z.; Pruchnik, F. P.; Jakimowicz, P., *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 315-319.
22. Glowiak, T.; Pruchnik, F. P.; Zuber, M., *Pol. J. Chem.* **1991**, *65*, 1749-1754.
23. The unit cell of $[2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ can be converted to a monoclinic unit cell similar to $[\text{1Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $a = 8.457 \text{ \AA}$, $b = 41.503 \text{ \AA}$, $c = 16.800 \text{ \AA}$, $\beta = 104.58^\circ$ using matrices $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$.
24. Christoph, G. G.; Halpern, J.; Khare, G. P.; Koh, Y. B.; Romanowski, C., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3029-3037.
25. Yaman, S. O.; Onal, A. M.; Isci, H., *Z. Naturforsch., B* **2003**, *58*, 563-570.
26. Rak, M.; Pruchnik, F. P.; Ciunik, L. Z.; Lafalet, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 111-118.
27. Sowa, T.; Kawamura, T.; Shida, T.; Yonezawa, T., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 56-57.
28. (a) Kawamura, T.; Fukamachi, K.; Hayashida, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 945-946. (b) Kawamura, T.; Fukamachi, K.; Sowa, T.; Hayashida, S.; Yonezawa, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 364-369.

第3章 ビイミダゾール配位非架橋ロジウム複核錯体の合成と無機アニオンと水素結合をした集積錯体構造

3-1 序論

金属錯体モジュールから組み立てられた集積構造は、最近の錯体化学の中で最も活発に研究されている領域の一つである。これらの集積構造は配位結合だけではなく、 π - π スタッキング、または水素結合のような相対的に弱い相互作用によって構築されている。¹⁻⁶ 当研究室では金属-金属結合したロジウム複核錯体の集積構造について研究してきた。⁷⁻²¹ アミデート架橋ロジウム複核錯体の集積構造では、アミデート架橋におけるNHとOの水素結合部位は、構造と性質の決定に重要な役割を果たした。

ビイミダゾールは、2つのプロトン供与部位を有する二座キレート配位子として機能するので、集積構造を構築するのに有用な配位子である。1つおよび2つの脱プロトン化種 (Hbim^- と bim^{2-})も水素結合サイトをもつ二座配位子として働く。 Hbim^- は1つのドナーと2つのアクセプター部位を有し、 bim^{2-} は2つのアクセプター部位を有する。ビイミダゾール配位錯体は水素結合受容体配位子またはアニオンとの水素結合による集積構造を構築することが知られている。その中で、 $\text{trans}[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{bim})_2]^{n+}$ と $[\text{ML}(\text{H}_2\text{bim})_2]^{n+}$ (L = 単座配位子) のような錯体は、 Cl^- , NO_3^- および SiF_6^{2-} のような一般的な無機アニオンとの比較的単純な低次元構造を構築するための優れた前駆体である。^{2,4,22-30} 例えば、 $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{bim})_2]^+$ と Cl^- は $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ 水素結合による一次元鎖を形成した。²

本章ではビイミダゾール(H_2bim)をロジウム錯体に導入して得た非架橋型ロジウム複核錯体ユニット $\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4^{4+}$ について述べる。 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4\text{L}_2]^{4+}$ の構造の半分は $[\text{ML}(\text{H}_2\text{bim})_2]^{n+}$ の構造に近いが、二つのロジウム原子上の H_2bim のNH部分は同じ方向に向いていない。これは、様々な軸配位子および一般的な無機アニオンによる新奇な構

造が構築される原因となる。[Rh₂(H₂bim)₄(H₂O)₂](NO₃)₄·4H₂O (I), [Rh₂(H₂bim)₄(H₂O)₂](ClO₄)₄·5H₂O (II), [Rh₂(H₂bim)₄(MeOH)₂](ClO₄)₄ (III), [Rh₂(H₂bim)₄(DMF)₂](BF₄)₄ (IV), [Rh₂(H₂bim)₄(Mepy)₂](SiF₆)₂·8H₂O (V), [{Rh₂(H₂bim)₄(pz)}₂(μ-pz)](SiF₆)(ClO₄)₆·12.7H₂O (VI), [{Rh₂(H₂bim)₄(pz)}₂(μ-pz)](ClO₄)₈·11.4H₂O (VII) and [Rh₂(H₂bim)₄(μ-pz)](SiF₆)₂·6H₂O (VIII) (Mepy = 4-picoline and pz = pyrazine)について説明する。

3-2 実験

3-2-1 試薬と測定

ビイミダゾール(H₂bim)は東京理科大学の田所 教授が提供したものをを用いた。[Rh₂(O₂CCF₃)₄]の合成は論文に従って行った。³¹測定は、元素分析がジェイ・サイエンス・ラボ製 JM10, 赤外吸収スペクトルが PerkinElmer 製 System2000 FTIR を用いて行った。

3-2-2. 合成

[Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O の合成 : [Rh₂(O₂CCF₃)₄] (569 mg, 0.87 mmol)を脱水したアセトニトリル 5 mL に溶かし、別の容器で OMe₃BF₄ (768 mg, 5.19 mmol)を脱水したアセトニトリル 5 mL に溶かしたものをこれに加え、その紫色溶液を 8 時間攪拌した後、ジエチルエーテル 20 mL を加え、生成した沈殿を濾過し、赤紫色ろ液にビイミダゾール(196 mg, 1.46 mmol)を加え、Ar 下で 24 時間還流すると抹茶色懸濁液へと変化した。沈殿を濾過して抹茶色固体として[Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (388 mg 収率 38%)を得た。元素分析 計算値(%) C₂₈H₃₂B₄F₁₆N₁₈ORh₂: C 28.25, H 2.71, N 21.17%. 実測値(%): C 27.96, H 2.70, N 21.34%.

[Rh₂(H₂bim)₄(H₂O)₂](NO₃)₄·4H₂O (I)の合成 : [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (100 mg, 0.084 mmol)と NaNO₃ (29 mg, 0.341 mmol)を水に溶かし、ゆっくり濃縮したところ、

NaBF₄の無色の結晶と I の青緑色柱状結晶が得られた。

[Rh₂(H₂bim)₄(H₂O)₂](ClO₄)₄·5H₂O (II)の合成 : [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (50 mg, 0.042 mmol)を H₂O (8 mL)に溶かし, HClO₄ (0.1 mL, 17 mmol)水溶液を加え, 室温でゆっくり蒸発させたところ II の青緑色の結晶を得た. この結晶を室温で 24 時間減圧乾燥した (18 mg, 35%). 元素分析 計算値 (%) C₂₄H₃₂Cl₄N₁₆O₂₀Rh₂ ([Rh₂(H₂bim)₄(H₂O)₂](ClO₄)₄·2H₂O): C 23.78, H 2.66, N 18.48%. 実測値(%): C 23.98, H 2.88, N 18.57%.

[Rh₂(H₂bim)₄(MeOH)₂](ClO₄)₄ (III)の合成 : [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (500 mg, 0.420 mmol)をメタノールに溶かし HClO₄ (0.3 mL, 51 mmol)水溶液(1 mL)を加え, ゆっくり濃縮したところ青緑色の結晶 III が得られた. 結晶は空気中で徐々に潮解する.

[Rh₂(H₂bim)₄(DMF)₂](BF₄)₄ (IV)の合成 : [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (14 mg, 0.012 mmol) を DMF に溶かし, 塩化メチレンによる拡散法で青色の結晶 IV を得た. 結晶は空気中で徐々に潮解する.

[Rh₂(H₂bim)₄(Mepy)₂](SiF₆)₂·8H₂O (V)の合成 : [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (120 mg, 0.101 mmol)を 4-ピコリン (5 mL) に溶かし, 乾固し, メタノールに溶かし, ゆっくり濃縮したところ赤色の長方形結晶(7 mg)が得られた. この結晶は空気中で容易に潮解する.

[{Rh₂(H₂bim)₄(pz)}₂(μ-pz)](SiF₆)(ClO₄)₆·12.7H₂O (VI)の合成 : [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (70 mg, 0.059 mmol)とピラジン(pz, 30 mg, 0.38 mmol)を水に溶かし, HClO₄ 水溶液(1 mL)を加え, ゆっくり濃縮したところ赤色の柱状形結晶 VI が得られた. これを濾過した後, 室温で 24 時間減圧乾燥した(30 mg, 19%). 元素分析 計算値(%) C₆₀H_{85.4}Cl₆F₆N₃₈O_{36.7}Rh₄Si: C 26.77, H 3.20, N 19.77%. 実測値(%): C 26.26, H 2.93, N 19.27%.

[{Rh₂(H₂bim)₄(pz)}₂(μ-pz)](ClO₄)₈·11.4H₂O (VII)の合成 : 反応は, プラスチック容器内で行った. [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (70 mg, 0.059 mmol)とピラジン(pz, 15 mg,

0.19 mmol)を水に溶かし、HClO₄水溶液(1 mL)を加え、ゆっくり濃縮したところ赤色の柱状形結晶 **VII** が得られた。結晶を濾過後、室温で 24 時間減圧乾燥した(36 mg, 22%)。元素分析 計算値(%) C₆₀H_{82.8}Cl₈N₃₈O_{43.4}Rh₄: C 26.44, H 3.06, N 19.52%。実測値(%): C 26.47, H 3.38, N 19.41%。

[Rh₂(H₂bim)₄(μ-pz)](SiF₆)₂·6H₂O (**VIII**)の合成: [Rh₂(H₂bim)₄(MeCN)₂](BF₄)₄·H₂O (50 mg, 0.042 mmol)と pyrazine (26 mg, 0.325 mmol)を水に溶かし、Na₂SiF₆ (16 mg, 0.085 mmol) 水溶液を加え、ゆっくり濃縮したところ赤色の柱状形結晶 **VIII**(13 mg, 25%)が得られた。元素分析 計算値 C₂₈H₄₀F₁₂N₁₈O₆Rh₂Si₂: C 27.69, H 3.32, N 20.76%。実測値(%): C 27.61, H 3.20, N 20.59%。

3-2-3 X線構造解析

X線回折に使用した結晶は濾過後、グリスを塗布し、ガラスキャピラリー上にマウントした。X線回折データは、マーキュリ CCD 検出器を備えた理学 AFC-7R 回転対陰極回折計で Mo Kα(λ = 0.71069 Å)を使用して収集した。また、-150 °Cでの測定については、理学製 XR-TCS-2-050 低温コントローラーを用いて測定を行った。データ整理と格子定数の精密化は CrystalClear⁵⁵ を使用して実施した。構造解析は Yadokari-XG 2009³² の GUI ソフトウェアを用いて行った。すべての構造は直接法 SIR97³³ で初期構造を求め、構造精密化は Shelxl97⁵⁶ により行った。

錯体 **II** の構造では、4つの独立した ClO₄⁻イオン中の1つの一部分がディスオーダーしている: Cl4 と O15 の主要成分(A)の占有率は 0.649 と精密化された。錯体 **II** の構造では二つの独立した BF₄⁻イオンの両方がディスオーダーしている: 1つのアニオンの F2, F3 と F4 部分は 0.54(3)と 0.46(3)の占有率で精密化され、もう1つのアニオンの B2, F6, F7 と F8 部分は 0.579(17)と 0.421(17)の占有率で精密化された。また、ピコリンのメチル基は二回軸の周りにディスオーダーしている。V で SiF₆²⁻イオンは二回軸を

中心にディスオーダーしていた。結晶水分子 O3 は、 SiF_6^{2-} を対称操作で移動させたものに非常に近かった(O3 \cdots F1ⁱⁱⁱ 1.58(2) Å) [symmetry code: (iii) $-x + 1/2, y, -z + 3/4$]ので、占有率は 0.5 に固定した。対称操作により移動した O3 に近かった別の水分子 O4 の占有率も 0.5 として固定した。錯体 VI 中の水分の一部(O5 W, O6 W, O7 W, O8 W と O9 W) と VII 中の水分子の一部(O5 W, O6 W と O7 W)占有率を精密化した。I の水分子と III の MeOH 上の水素原子の位置は差フーリエマップから決定した。II, V, VI, VII および VIII 中の水分子の酸素原子上にある水素原子の位置は決定できなかった。結晶学的データ及び実験の詳細は Table 3-1 にまとめた、重要な幾何学的パラメータを Table 3-2 に示す。

Table 3-1. Experimental details

	I	II	III	IV
Crystal data				
Chemical formula	C ₂₄ H ₂₈ N ₁₆ O ₂ Rh ₂ ·4(N O ₃)·4(H ₂ O)	C ₂₄ H ₂₈ N ₁₆ O ₂ Rh ₂ ·4(Cl O ₄)·5(H ₂ O)	C ₂₆ H ₃₂ N ₁₆ O ₂ Rh ₂ ·4(Cl O ₄)	C ₃₀ H ₃₈ N ₁₈ O ₂ Rh ₂ ·4(B F ₄)
<i>M_r</i>	1098.55	1266.32	1204.30	1235.84
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Pbcn</i>	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>	Orthorhombic, <i>Pbcn</i>	Monoclinic, <i>C2/c</i>
Temperature (K)	123	296	296	296
<i>a, b, c</i> (Å)	18.843 (3), 16.642 (3), 12.307 (2)	13.453 (2), 13.334 (2), 24.906 (4)	20.119 (5), 16.115 (4), 13.055 (3)	16.073 (10), 19.104 (11), 16.399 (10)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 91.749 (2), 90	90, 90, 90	90, 111.673 (6), 90
<i>V</i> (Å ³)	3859.2 (11)	4465.5 (13)	4232.9 (17)	4679 (5)
<i>Z</i>	4	4	4	4
Radiation type	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.96	1.08	1.13	0.82
Crystal size (mm)	0.66 × 0.12 × 0.10	0.41 × 0.35 × 0.34	0.42 × 0.35 × 0.32	0.47 × 0.38 × 0.23
Data collection				
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.809, 0.956	0.731, 0.815	0.740, 0.803	0.765, 0.891
No. of measured,	29049, 4413, 4134	34616, 10190, 8188	30878, 4835, 4243	17721, 5356, 3475

independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections				
R_{int}	0.042	0.034	0.033	0.056
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.649	0.649	0.649	0.650
Refinement				
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.044, 0.080, 1.32	0.058, 0.163, 1.08	0.050, 0.126, 1.16	0.066, 0.213, 1.05
No. of reflections	4416	10190	4838	5356
No. of parameters	313	641	302	392
No. of restraints	0	0	1	474
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.79, -0.57	0.78, -0.74	1.04, -0.61	2.60, -0.94

	V	VI	VII	VIII
Crystal data				
Chemical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_{18}\text{Rh}_2 \cdot 2(\text{SiF}_6) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{38}\text{Rh}_4 \cdot \text{SiF}_6 \cdot 6(\text{ClO}_4) \cdot 12.7(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{38}\text{Rh}_4 \cdot 8(\text{ClO}_4) \cdot 11.4(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_{18}\text{Rh}_2 \cdot 2(\text{SiF}_6) \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
M_r	1356.97	2692.69	2726.26	1214.78
Crystal system, space group	Tetragonal, $I4_122$	Orthorhombic, $Pbca$	Orthorhombic, $Pbca$	Monoclinic, $C2/c$
Temperature (K)	296	296	296	296
a , b , c (\AA)	17.6300 (5), 17.6300 (5), 16.8037 (6)	20.170 (2), 21.875 (3), 22.541 (3)	20.289 (4), 21.524 (5), 22.450 (5)	27.057 (5), 9.9832 (15), 18.718 (3)
α , β , γ ($^\circ$)	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 122.2560 (19), 90
V (\AA^3)	5222.9 (3)	9946 (2)	9804 (4)	4275.6 (13)
Z	4	4	4	4
Radiation type	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	0.79	0.94	0.99	0.95
Crystal size (mm)	$0.41 \times 0.40 \times 0.40$	$0.50 \times 0.42 \times 0.31$	$0.42 \times 0.35 \times 0.25$	$0.59 \times 0.39 \times 0.21$
Data collection				
T_{min} , T_{max}	0.727, 0.814	0.832, 0.894	0.807, 0.884	0.747, 0.867
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	20508, 3004, 2952	71587, 11352, 10339	72426, 11220, 8509	16660, 4873, 4409

R_{int}	0.024	0.035	0.104	0.025
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.649	0.649	0.649	0.649
Refinement				
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.035, 0.099, 1.11	0.061, 0.184, 1.14	0.098, 0.264, 1.15	0.048, 0.136, 1.09
No. of reflections	3004	11379	11220	4873
No. of parameters	220	712	706	309
No. of restraints	15	12	19	0
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.80, -0.36	1.65, -1.44	1.49, -1.06	1.37, -1.21

Computer programs: *CrystalClear* (Molecular Structure Corporation & Rigaku Corporation, 2008), *CrystalClear*, *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008), Yadokari-XG 2009 (Wakita, Nemoto *et al.*, 2009).

Table 3-2. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) of $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4\text{L}_2]^{4+}$

I			
Rh1—Rh1 ⁱ	2.6771 (6)	Rh1—N5	2.049 (2)
Rh1—N1	2.053 (2)	Rh1—N7	2.047 (2)
Rh1—N3	2.048 (2)	Rh1—O1	2.299 (2)
O1—Rh1—Rh1 ⁱ	178.00 (6)		
N1—Rh1—Rh1 ⁱ —N5 ⁱ	39.77 (10)	N3—Rh1—Rh1 ⁱ —N7 ⁱ	40.03 (10)
Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.			
II			
Rh1—Rh2	2.6488 (6)	Rh2—N9	2.057 (4)
Rh1—N1	2.049 (4)	Rh2—N11	2.051 (4)
Rh1—N3	2.054 (4)	Rh2—N13	2.048 (4)
Rh1—N5	2.050 (4)	Rh2—N15	2.061 (4)
Rh1—N7	2.045 (4)	Rh2—O2	2.282 (4)
Rh1—O1	2.328 (3)		
O1—Rh1—Rh2	177.42 (10)	O2—Rh2—Rh1	178.73 (13)
N1—Rh1—Rh2—N9	-37.81 (15)	N5—Rh1—Rh2—N13	-37.33 (15)
N3—Rh1—Rh2—N11	-38.13 (16)	N7—Rh1—Rh2—N15	-37.25 (16)

III			
Rh1—Rh1 ⁱ	2.6752 (9)	Rh1—N5	2.049 (3)
Rh1—N1	2.050 (3)	Rh1—N7	2.040 (3)
Rh1—N3	2.055 (3)	Rh1—O1	2.307 (4)
O1—Rh1—Rh1 ⁱ	177.39 (8)		
N1—Rh1—Rh1 ⁱ —N5 ⁱ	40.76 (12)	N3—Rh1—Rh1 ⁱ —N7 ⁱ	41.15 (12)

Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

IV			
Rh1—Rh1 ⁱ	2.6313 (18)	Rh1—N5	2.042 (4)
Rh1—N1	2.057 (4)	Rh1—N7	2.041 (5)
Rh1—N3	2.049 (4)	Rh1—O1	2.266 (5)
O1—Rh1—Rh1 ⁱ	176.18 (10)		
N1—Rh1—Rh1 ⁱ —N3 ⁱ	-43.72 (18)	N5—Rh1—Rh1 ⁱ —N7 ⁱ	-43.72 (17)

Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

V			
Rh1—Rh1 ⁱ	2.7052 (5)	Rh1—N3	2.057 (2)
Rh1—N1	2.0502 (19)	Rh1—N5	2.275 (3)
N5—Rh1—Rh1 ⁱ	180.0		
N1—Rh1—Rh1 ⁱ —N3 ⁱ	-48.98 (8)		

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, z$.

VI			
Rh1—Rh2	2.6943 (5)	Rh2—N9	2.048 (4)
Rh1—N1	2.056 (4)	Rh2—N11	2.048 (4)
Rh1—N3	2.056 (5)	Rh2—N13	2.044 (4)
Rh1—N5	2.056 (4)	Rh2—N15	2.058 (4)
Rh1—N7	2.053 (4)	Rh2—N19	2.252 (4)
Rh1—N17	2.239 (4)		

N17—Rh1—Rh2	177.87 (13)	N19—Rh2—Rh1	179.77 (10)
N1—Rh1—Rh2—N9	38.70 (18)	N5—Rh1—Rh2—N13	39.35 (17)
N3—Rh1—Rh2—N11	38.46 (18)	N7—Rh1—Rh2—N15	39.3 (2)

VII			
Rh1—Rh2	2.6935 (8)	Rh2—N9	2.050 (6)
Rh1—N1	2.071 (6)	Rh2—N11	2.056 (6)
Rh1—N3	2.069 (6)	Rh2—N13	2.049 (6)
Rh1—N5	2.062 (6)	Rh2—N15	2.059 (6)
Rh1—N7	2.043 (6)	Rh2—N19	2.248 (6)
Rh1—N17	2.235 (6)		
N17—Rh1—Rh2	176.61 (17)	N19—Rh2—Rh1	179.23 (16)
N1—Rh1—Rh2—N9	40.5 (2)	N5—Rh1—Rh2—N13	42.5 (2)
N3—Rh1—Rh2—N11	41.2 (3)	N7—Rh1—Rh2—N15	42.4 (2)

VIII			
Rh1—Rh2	2.6904 (7)	Rh2—N7	2.054 (3)
Rh1—N1	2.049 (3)	Rh1—N9	2.330 (4)
Rh1—N3	2.051 (3)	Rh2—N10 ⁱ	2.228 (5)
Rh2—N5	2.063 (3)		
N9—Rh1—Rh2	180.0	N10 ⁱ —Rh2—Rh1	180.0
N3—Rh1—Rh2—N7	-37.98 (14)	N1—Rh1—Rh2—N5	-37.95 (14)

Symmetry code: (i) $x, y-1, z$.

3-3 結果と考察

3-3-1 合成

テトラキス(ビイミダゾール)ロジウム複核錯体は、テトラカルボキシラトロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ とビイミダゾールとの反応からは得られなかったが、代わりにハーフランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{O}_2\text{CR})_2]^{2+}$ を得た。 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_4$ は、脱水アセトニトリル中で OMe_3BF_4 と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ との反応によって調製された非架橋ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{MeCN})_{10}]^{4+}$ から合成した。化合物 **I** と **II** は、 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_4$ の水溶液にそれぞれ NaNO_3 と HClO_4 を添加することにより得られた。軸配位の MeOH (**III**) および DMF (**IV**) 化合物は、それぞれ、 BF_4^- および ClO_4^- 塩と対応する錯体の溶液から結晶化させた。**V**、**VI** と **VIII** の Mepy と pz を軸配位子とする錯体の構造では、八面体構造を有する陰イオンが観測された。それに対して、 SiF_6^{2-} イオンを当てはめると、適切に最適化することができた。 SiF_6^{2-} 塩は反応溶液に添加していなかったが、塩基性溶液中で BF_4^- の加水分解により生成した F^- イオンがガラス(SiO_2)と反応し生成したものであると考えられる。³⁴ 同じような反応は、 BF_4^- イオンをガラス容器内で塩基性溶液と共に使用した場合に、未使用の SiF_6^{2-} イオンが観察された例が報告されている。³⁵⁻⁴⁶ **V** と **VIII** の反応溶液に Na_2SiF_6 を加えて結晶化を行うと、**V** と **VIII** と同じ結晶構造を有する結晶が得られた。このことから、八面体型アニオンは SiF_6^{2-} であると考えられる。**VI** の構造は SiF_6^{2-} と ClO_4^- イオンの両方を有している。**VI** と同様の反応をプラスチック容器で行ったところ、 ClO_4^- イオンのみを有する構造 **VII** を得た。この結果は、 SiF_6^{2-} がガラス容器に由来することを示している。**VI** および **VIII** 中の SiF_6^{2-} の存在は、IR スペクトルから確認した(Figure 3-1)。**VI** および **VIII** のスペクトルには SiF_6^{2-} に特徴的なピーク(483 cm^{-1})が観察された。しかし、**VII** のスペクトルには観察されなかった。錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **II**, **VI**, **VII** と **VIII** のスペクトルでは 533 cm^{-1} で BF_4^-

イオンの特徴となるピークが観測された。⁴⁷

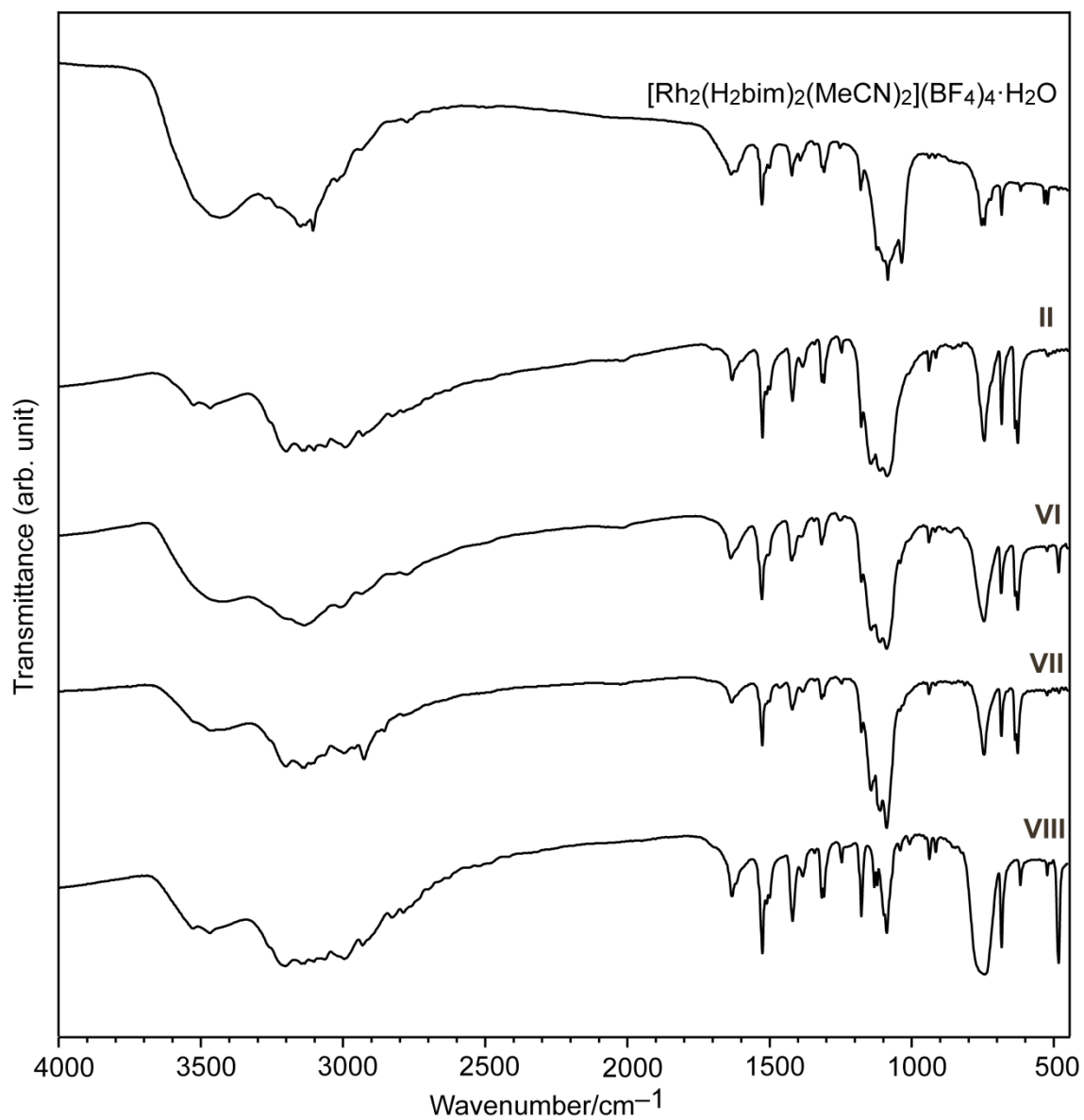


Figure 3-1. IR spectra of the stable compounds: $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **II**, **VI**, **VII** and **VIII**.

3-3-2 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4\text{L}_2]^{4+}$ の構造

化合物 **I** は斜方晶系の空間群 $Pbcn$ で結晶化した。 **I** の構造を Figure 3-2 に示す。 ビイミダゾールキレート配位子を有するカチオン性ロジウム複核錯体は、アキシャル位に水分子が配位している。 錯体カチオンは Rh—Rh 結合に垂直な結晶学的 2 回軸上にある。

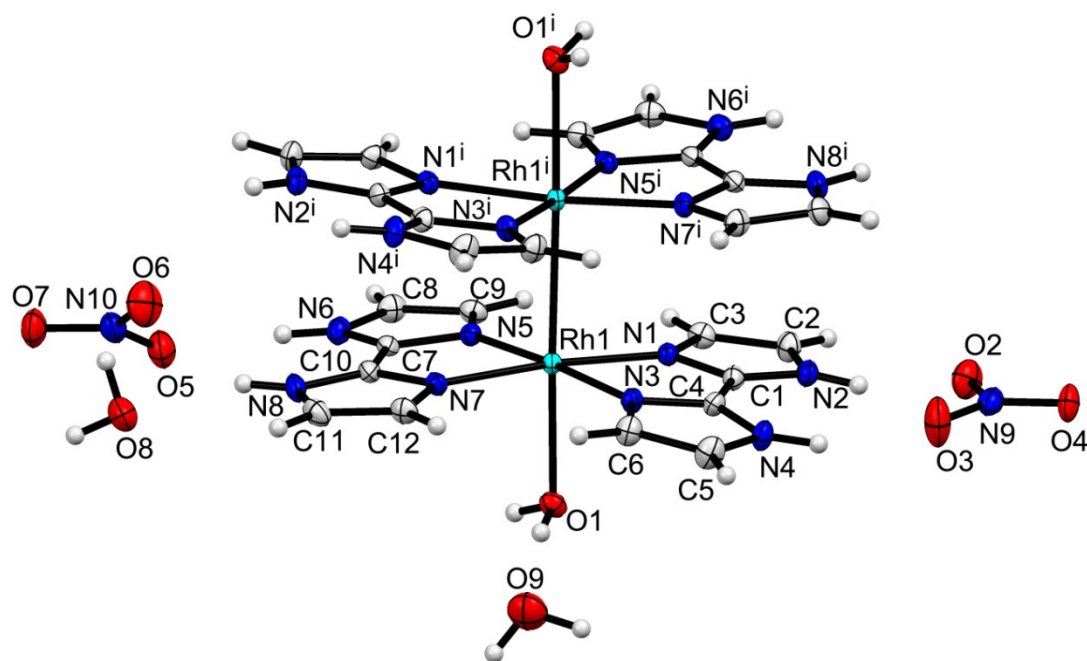


Figure 3-2. Structure of **I**, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

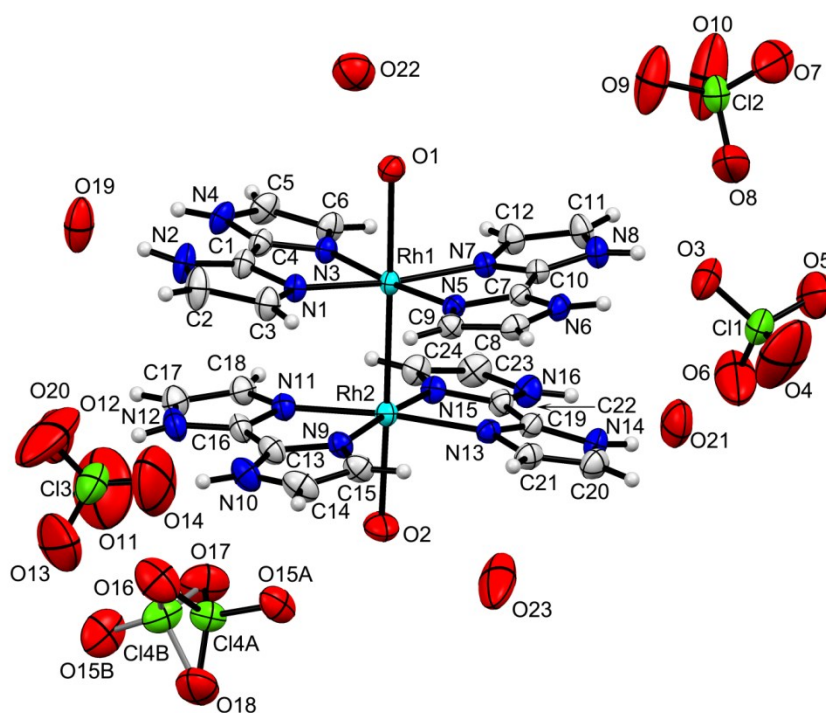


Figure 3-3. Structure of **II**, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

化合物 **II** は単斜晶系の空間群 $P2_1/n$ で結晶化した。 **II** の構造を Figure 3-3 に示す。ロジウム複核錯体は、 **I** と同じものである。この構造では1つの独立なロジウム複核ユニットが存在する。

化合物 **III** は斜方晶系空間群 $Pbcn$ で結晶化した。 **III** の構造を Figure 3-4 に示す。この錯体では軸に MeOH が配位している。ロジウム複核錯体は、 **I** と同じサイトに位置している。

化合物 **IV** は単斜晶系の空間群 $C2/c$ で結晶化した。 **IV** の構造を Figure 3-5 に示す。この錯体では軸に DMF が配位している。

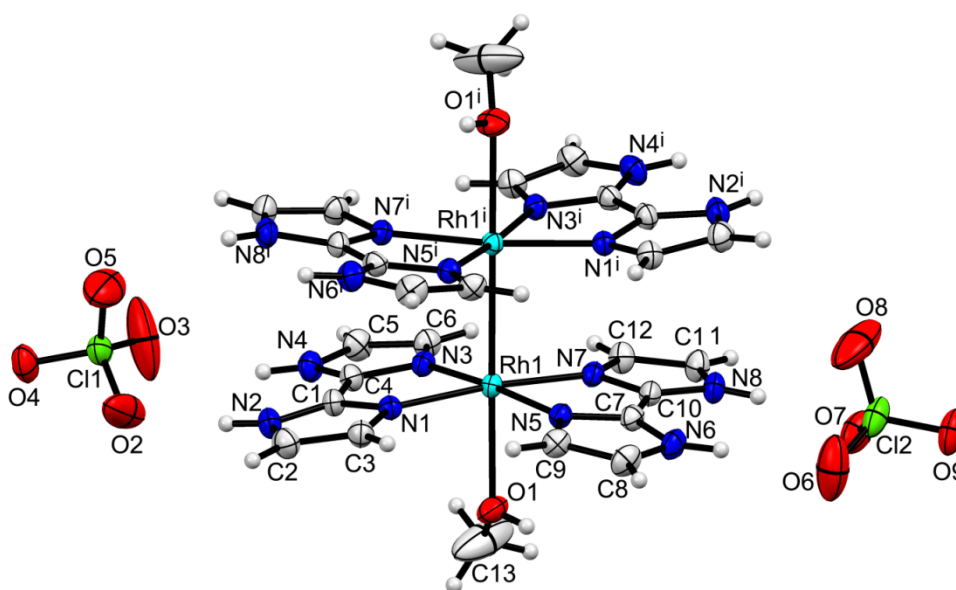


Figure 3-4. Structure of **III**, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

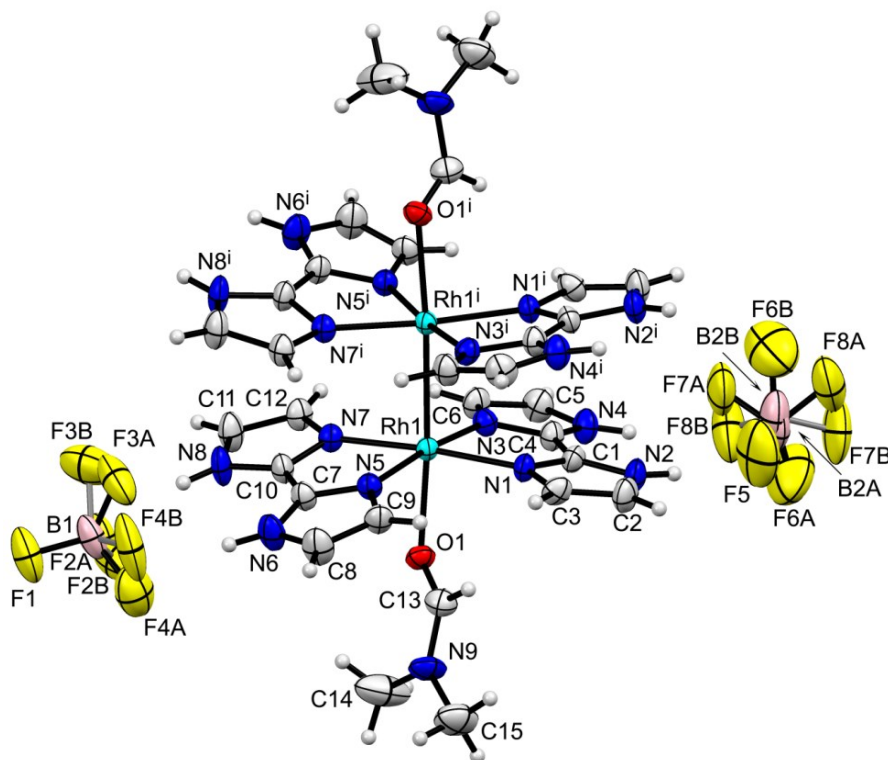


Figure 3-5. Structure of **IV**, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

化合物 **V** は正方晶系の空間群 $I4_122$ で結晶化した。 **V** の構造を Figure 3-6 に示す。この錯体では軸に 4-ピコリン(Mepy)が配位している。ロジウム複核錯体は, 222 サイト($1/2, 1/2, 0$)に存在する。 Rh1, N5, C9 と C10 は 1 つの 2 回軸上に位置する。 Rh—Rh の結合の中心をもう 1 つの 2 回軸が通る。 この構造中には反応過程で添加していない SiF_6^{2-} アニオンが存在し, 2 回軸まわりでディスオーダーしている。

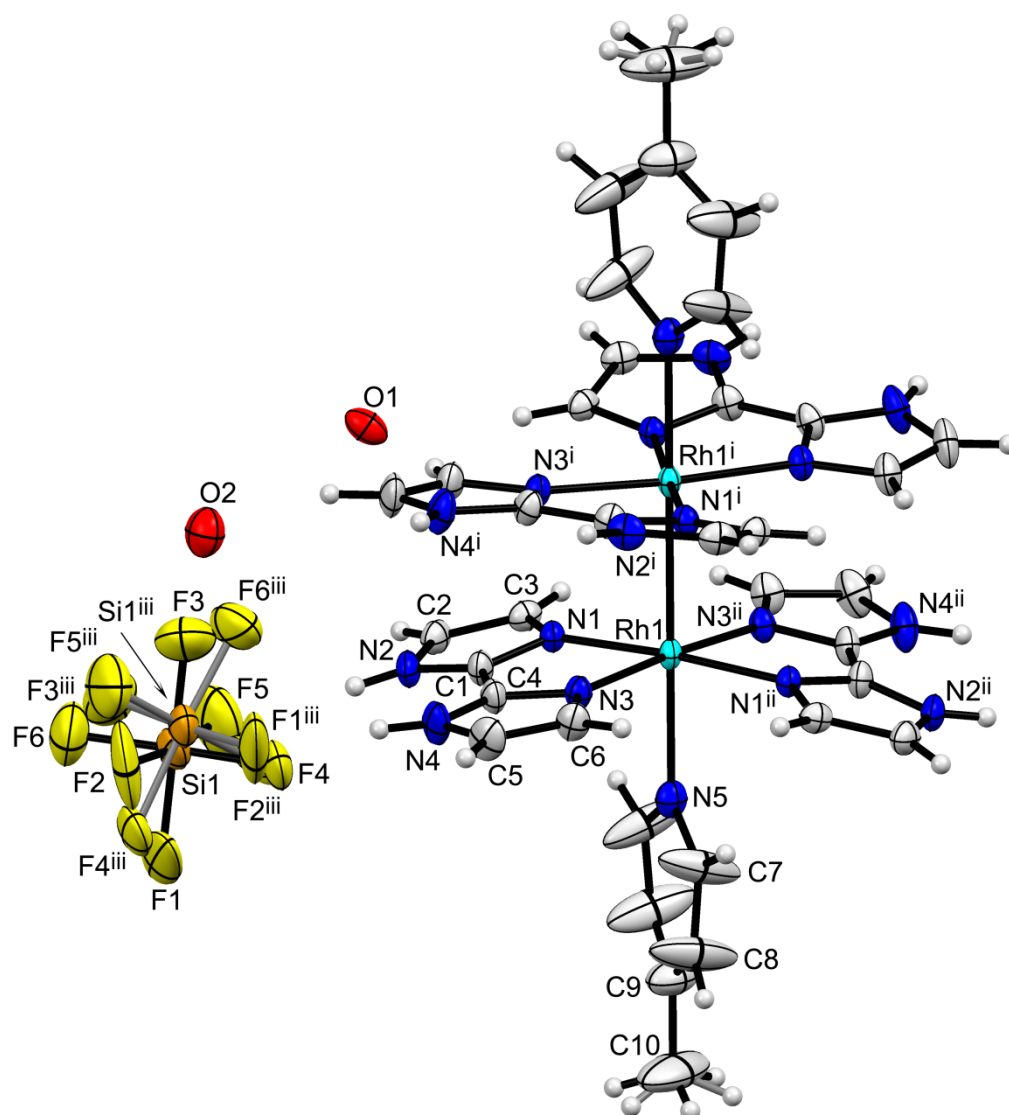


Figure 3-6. Structure of **V**, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, z$; (ii) $y, x, -z$; (iii) $-x+1/2, y, -z+3/4$.

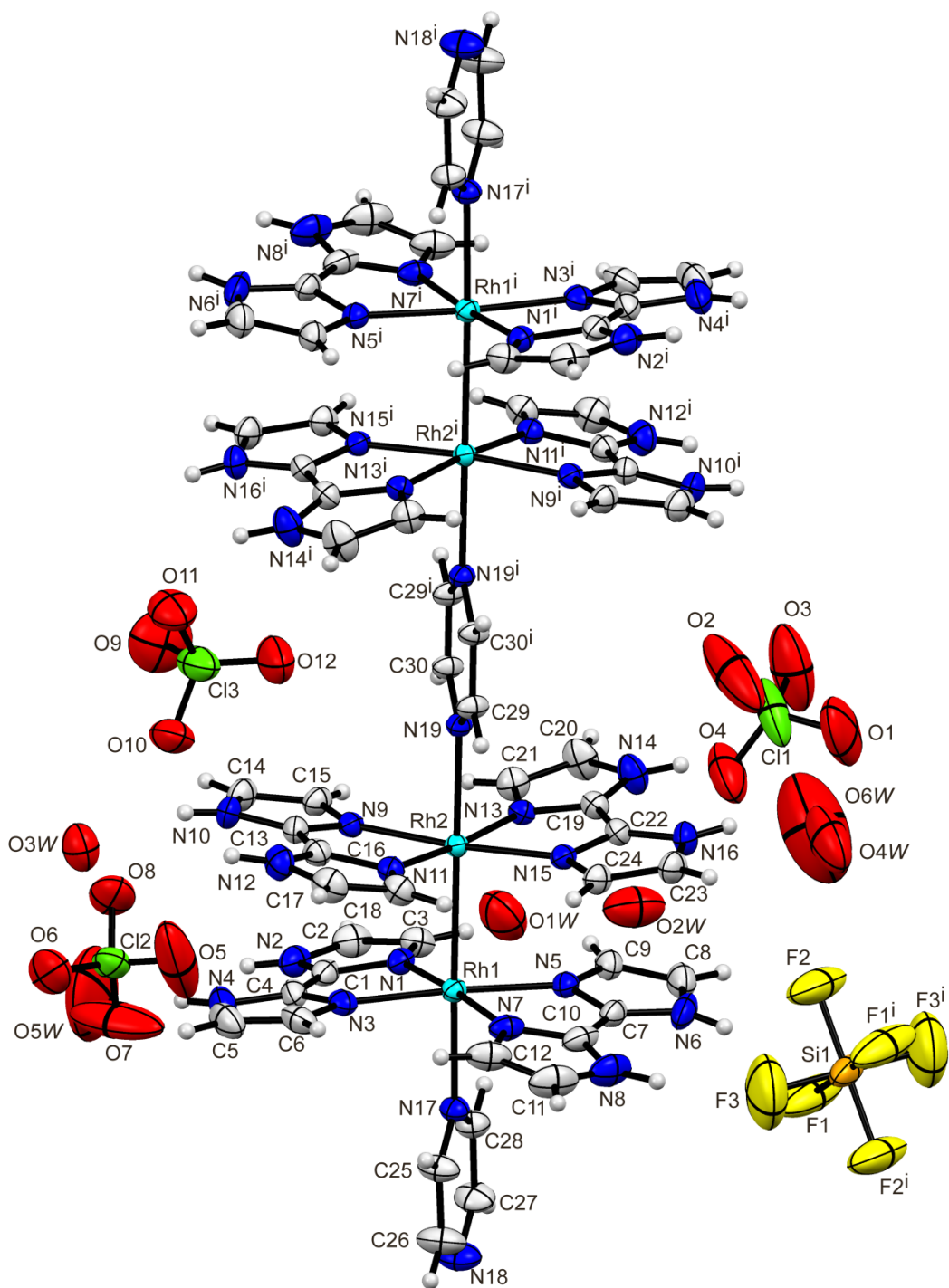


Figure 3-7. Structure of VI, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

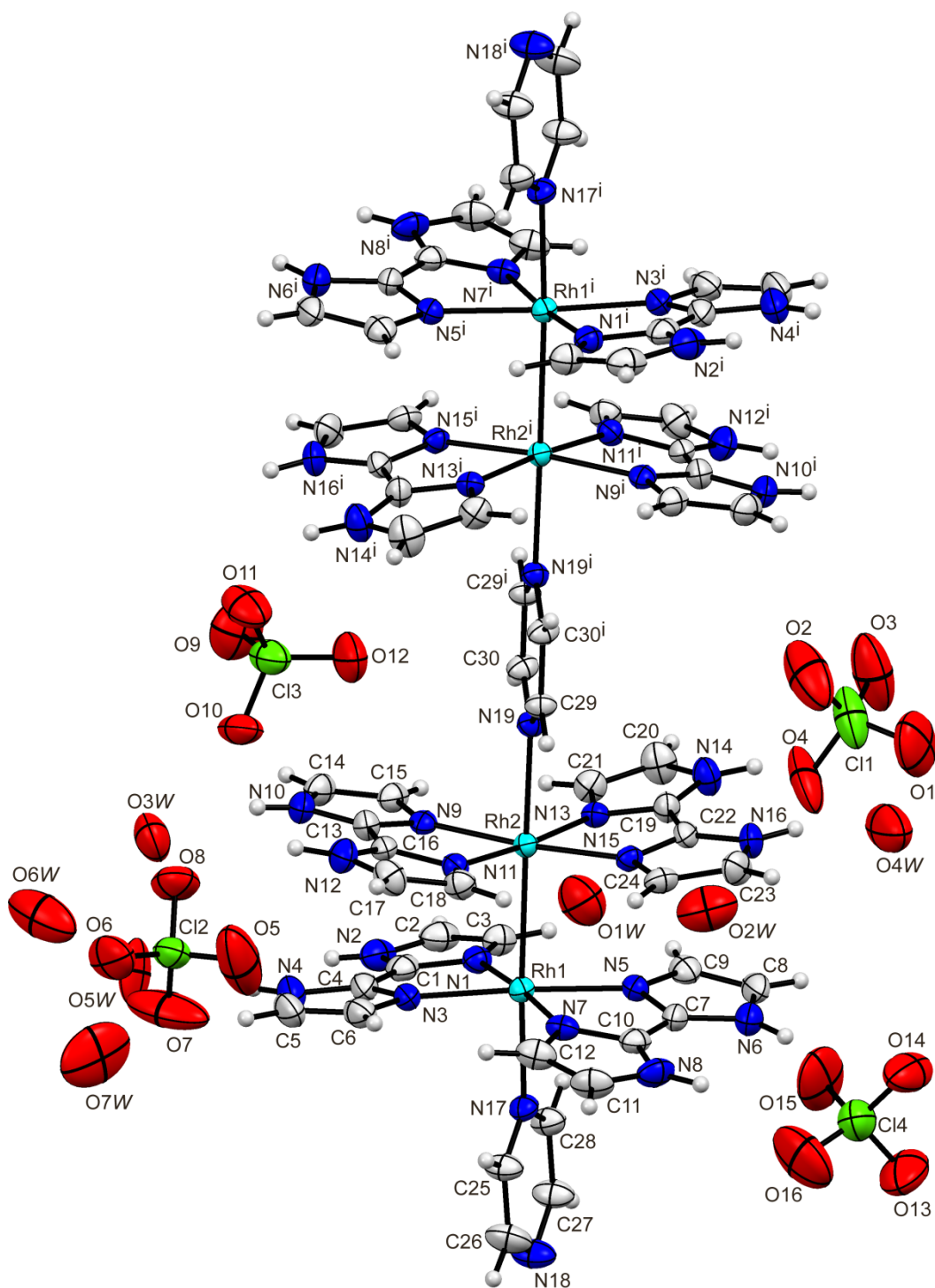


Figure 3-8. Structure of VII, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry code: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

化合物 **VI** は斜方晶系の空間群 *Pbca* で結晶化した。 **VI** の構造を Figure 3-7 に示す。この構造では、1つのピラジン分子は、アキシャル位に配位し、ロジウム四核錯体を形成している。各ロジウム複核ユニットにおけるもう一方のアキシャル位は、単座のピラジンによって占められている。テトラロジウムユニットは反転中心(1/2, 1/2, 1/2)に位置している。この構造中には、二つのアニオン SiF_6^{2-} と ClO_4^- が存在し、 SiF_6^{2-} はある反転中心を占めている。

化合物 **VII** も斜方晶系の空間群 *Pbca* で結晶化した。 **VII** の構造を Figure 3-8 に示す。結晶 **VI** および **VII** は、アイソモルファスである。しかしながら、錯体 **VI** の SiF_6^{2-} イオンの代わりに反転中心(0, 1/2, 1/2)の周りに四つ目の ClO_4^- イオンが存在し、いくつかの水分子(O8W と O9W)の位置が異なる。

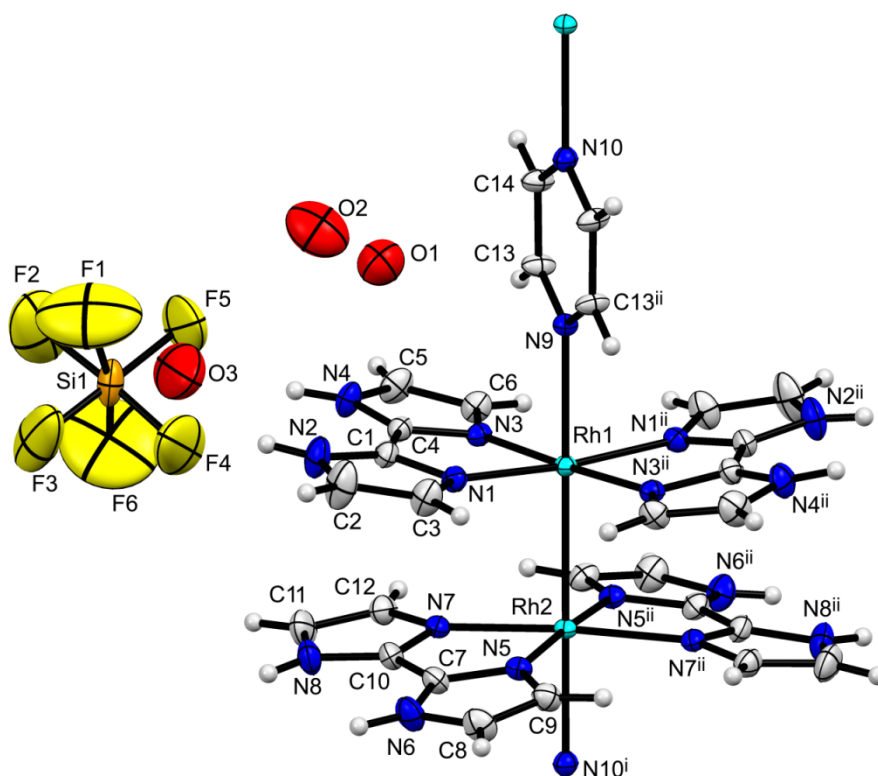


Figure 3-9. Structure of **VIII**, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry codes: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

化合物 **VIII** は単斜方晶系の空間群 $C2/c$ で結晶化した。 **VIII** の構造を Figure 3-9 に示す。この構造では、アキシャル位をピラジンが架橋したロジウム複核ユニットは、 b 軸に沿って延びる無限一次元鎖を形成する。ロジウム及びピラジンの窒素原子は二回軸 $(1/2, y, 1/4)$ 上にある。

化合物 **I-VIII** と他の非架橋ロジウム複核錯体の Rh—Rh 距離を、Table 3-3 にまとめている。化合物 **I-IV** は O を供与する配位子、**V-VIII** は N を供与する配位子を有する。化合物 **I-IV** の Rh—Rh 結合距離は 2.6313(18)から 2.6771(6) Å の範囲に、**V-VIII** は 2.6904(7)から 2.7052(5) Å の範囲内にある。N-または O-ドナーがアキシャル位に配位したランタン型錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ の Rh—Rh 結合距離は 2.378(1)と 2.420(1) Å の狭い範囲

Table 3-3. Comparison of Rh—Rh distance

Complexes [†]	Rh—Rh	Reference
I	2.6771(6)	
II	2.6488(6)	
III	2.6752(9)	
IV	2.6313(18)	
V	2.7052(5)	
VI	2.6943(5)	
VII	2.6935(8)	
VIII	2.6904(7)	
$[\text{Rh}_2(\text{NCET})_{10}](\text{BF}_4)_4$	2.604(1)	52
$[\text{Rh}_2(\text{NCMe})_{10}](\text{BF}_4)_4$	2.624(1)	6
$[\text{Rh}_2(\text{NCMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.625(1)	5
$[\text{Rh}_2(\text{phen})_2(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_4$	2.658(2)	24
$[\text{Rh}_2(\text{tpy})_2(\text{MeCN})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$	2.6898(3)	49
$[\text{Rh}_2(\text{dmg})_4(\text{py})_2]$	2.726(1)	50
$[\text{Rh}_2(\text{pc})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	2.741(2)	48
$[\text{Rh}_2(\text{CN-}p\text{-tol})_8\text{I}_2](\text{PF}_6)_2$	2.785(2)	51
$[\text{Rh}_2(\text{dmg})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	2.936(2)	3

[†] Abbreviations: phen = 1,10-phenanthroline, CN-*p*-tol = *p*-tolylisocyanide, Hdmg = dimethylglyoxime, H₂pc = phthalocyanine, tpy = 2,2':6,2''-terpyridine

で観察された。非架橋の Rh—Rh 結合を有するロジウム複核錯体の報告例が非常に少ないが、Rh—Rh 結合距離はエクソトリアルやアキシシャル位子により異なっていた。^{3,5,6,48-52} 錯体 $[\text{Rh}_2(\text{EtCN})_{10}]^{4+}$ は報告された構造中で最短距離 2.604(1) Å である。 $[\text{Rh}_2(\text{dmg})_4(\text{py})_2]$ (Hdmg = dimethylglyoxime)⁵⁰ または $[\text{Rh}_2(\text{pc})_2(\text{py})_2]$ (H₂pc = phthalocyanine)⁴⁸ で観察されたように、エクソトリアル配位子間の反発力が Rh—Rh 結合距離を長くする。 $[\text{Rh}_2(\text{dmg})_4(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\text{Rh}_2(\text{pc})_2(\text{py})_2]$ の比較で強いドナー性配位子による Rh—Rh 結合距離の変化が観察された。³ 複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4]^{4+}$ の構造において N—Rh—Rh—N ねじれ角、ピリミダゾール環とロジウムまわりの配位平面との二面角には大きな変化が見られず、これらが Rh—Rh 結合距離に比較的に大きな変化を与えているとは考えにくい。 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4]^{4+}$ ユニットは正に帯電した Rh 原子間の静電反発力があり、これら Rh—Rh 結合距離を長くする。結晶パッキング中の正電荷の部分的な補償の違いが Rh—Rh 結合距離を変更している可能性がする。

3-3-3 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4\text{L}_2]^{4+}$ とアニオンの構造構築

化合物 **I** の結晶構造を Figure 3-10 に示す。水素結合のパラメータを Table 3-4 にまとめた。ピリミダゾール配位子のすべての NH 基は、 NO^{3-} イオンの O 原子と水素結合を形成している：N2, N3 はそれぞれが NO^{3-} イオンの O2, O3 と、N6, N8 はそれぞれが NO^{3-} イオンの O5, O6 と水素結合している。軸配位子 H_2O の O1 が *a* 軸に沿った 2 回らせんで移動された $\text{NO}^{3-}(\text{N9})$ イオンの O4ⁱⁱ と水素結合し、 $\text{NO}^{3-}(\text{N9})$ イオンは *ac* 面内で錯体を二次元に結びつけている [symmetry code: (ii) $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$]。非対称単位内に 2 つの水分子 (O7 と O8) があり、二次元の形成をサポートしている。

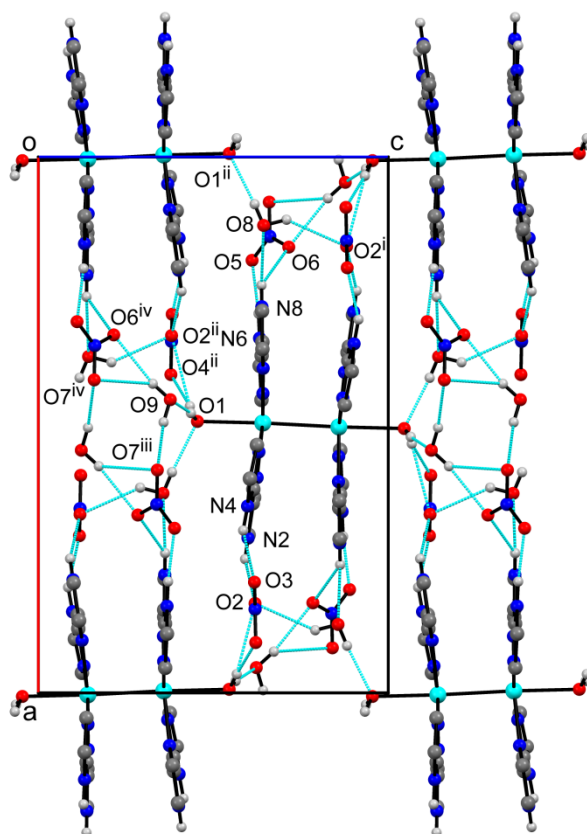


Figure 3-10. Connection of dirhodium complexes and anions with hydrogen bond in the crystal structure of **I**. Hydrogen atoms on carbon atoms are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. Symmetry codes: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

化合物 **II** の結晶構造を Figure 3-11 に示す。ビイミダゾールの NH (N6) が隣接する錯体のアキシシャルの配位子水 (O1ⁱ) と水素結合を形成する [symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$]. また, N6 は Cl1 を含む過塩素酸イオンの O3 と水素結合をしている. Cl2 の O10 は隣接する錯体の N4^{vii} から水素結合を受けている [symmetry code: (vii) $-x+1, -y, -z+1$]. 反転中心 (1/2, 1/2, 1/2) 周りの N6ⁱⁱ...O1 の水素結合は, 過塩素酸イオン (Cl2) 反転中心 (1/2, 0, 1/2) の周りで二つのロジウム複核錯体から水素結合を受け入れることで, *b* 軸に沿って一次的に錯体がつながっている. 水素原子の位置は, この構造では決定されなかったが, 短い O...O 距離は水素結合と考えられる. 例えば, アキシシャル配位子 O1

は O3ⁱ, O22 との距離がそれぞれ 3.136(6), 2.744(6) Å で, O2 は O15A (2.976(8) Å) と O23 (2.678(8) Å) である. また, 結晶中の水分子も過塩素酸イオンまたは他の水分子との水素結合を Table 3-5 にまとめた. これらは, [10 -1] と [-101] 方向へこのつながりを拡張し, 水分子が三次元的に一次元の鎖を結びつけている.

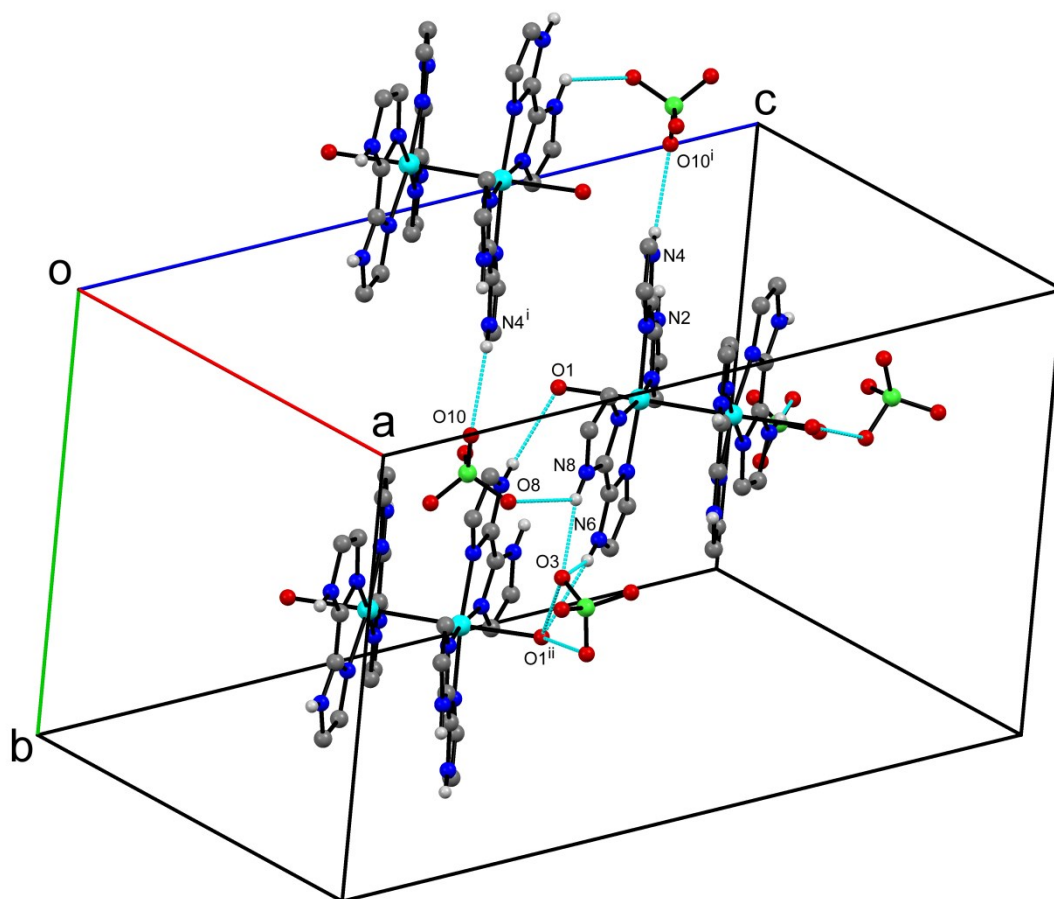


Figure 3-11. Connection of dirhodium complexes and anions with hydrogen bond in the crystal structure of **II**. Crystalline water molecules, minor components of disordered atoms and hydrogen atoms on carbon atoms are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $-x+1, -y, -z+1$.

Table 3-4. Hydrogen-bond geometry (Å, °)

$D-H\cdots A$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
I			
N2—H2N \cdots O2	1.99	2.845 (3)	162
N4—H4N \cdots O3	1.94	2.768 (4)	157
N6—H6N \cdots O5	1.92	2.799 (4)	175
N8—H8N \cdots O6	2.19	2.981 (4)	149
N8—H8N \cdots O8	2.52	3.015 (4)	116
O1—H1A \cdots N9 ^{ii†}	2.57 (5)	3.354 (4)	158 (4)
O1—H1A \cdots O2 ^{ii†}	2.57 (4)	3.171 (3)	130 (4)
O1—H1A \cdots O4 ^{ii†}	1.93 (5)	2.760 (3)	174 (4)
O1—H1B \cdots O9 [†]	1.93 (4)	2.705 (4)	171 (4)
O8—H8A \cdots O1 ^{ii†}	2.00 (6)	2.808 (3)	174 (5)
O8—H8B \cdots O2 [†]	2.36 (5)	3.017 (4)	133 (4)
O9—H9A \cdots O7 ^{iii†}	2.12 (7)	2.993 (4)	164 (6)
O9—H9B \cdots O6 ^{iv†}	2.21 (6)	3.038 (4)	170 (5)
O9—H9B \cdots O7 ^{iv†}	2.56 (5)	3.204 (4)	135 (5)

† O—H distances: H1A 0.83(5), H1B 0.78(4), H8A 0.81(6), H8B 0.87(5), H9A 0.90(6), H9B 0.83(5) Å. Symmetry codes: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

II			
N2—H2N \cdots O19	2.05	2.829 (7)	151
N4—H4N \cdots O19	2.27	3.013 (7)	145
N4—H4N \cdots O10 ⁱ	2.52	3.104 (8)	126
N6—H6N \cdots O3	2.27	3.038 (7)	149
N6—H6N \cdots O1 ⁱⁱ	2.52	3.128 (5)	128
N8—H8N \cdots O3	2.22	2.991 (7)	150
N8—H8N \cdots O8	2.58	3.107 (8)	121
N10—H10N \cdots O11	2.18	3.014 (13)	163
N12—H12N \cdots O20	1.97	2.819 (8)	167
N14—H14N \cdots O21	2.11	2.884 (8)	150
N16—H16N \cdots O21	2.18	2.949 (8)	148

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

III			
N2—H2N···O2	1.98	2.833 (5)	172
N4—H4N···O3	2.25	3.053 (6)	156
N6—H6N···O6	2.04	2.897 (5)	177
N8—H8N···O7	1.96	2.808 (5)	170
O1—H1···O4 ^{ii†}	2.15 (2)	2.929 (4)	163 (5)

† O—H 0.81(2) Å. Symmetry code: (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.

IV			
N2—H2N···F5	1.93	2.786 (8)	170
N4—H4N···F8B	1.97	2.818 (15)	171
N4—H4N···F7A	1.98	2.738 (17)	146
N6—H6N···F4B	1.94	2.773 (13)	163
N6—H6N···F4A	2.09	2.927 (16)	166
N6—H6N···F3A	2.54	3.19 (2)	134
N8—H8N···F2A	1.97	2.817 (15)	167
N8—H8N···F2B	2.08	2.884 (19)	155
N8—H8N···F3B	2.43	3.169 (19)	144
N8—H8N···F3A	2.56	3.227 (15)	136

V			
N2—H2N···F2 ⁱⁱⁱ	1.87	2.684 (7)	158
N2—H2N···F4	2.06	2.819 (8)	147
N2—H2N···F5	2.23	2.970 (10)	144
N2—H2N···F6 ⁱⁱⁱ	2.33	3.004 (9)	136
N4—H4N···F1 ⁱⁱⁱ	1.92	2.774 (7)	171
N4—H4N···F4	2.30	2.999 (9)	138
N4—H4N···O3	2.02	2.744 (14)	141

Symmetry code: (iii) $-x+1/2, y, -z+3/4$.

VI			
N2—H2N···F1 ⁱ	1.99	2.767 (7)	149
N4—H4N···O7W	1.91	2.773 (17)	176
N4—H4N···O5W	2.03	2.73 (3)	138
N6—H6N···F1	1.99	2.794 (8)	156
N6—H6N···F2	2.34	3.056 (9)	142
N8—H8N···F3	1.94	2.794 (11)	170

N10—H10N···O3 <i>W</i>	2.02	2.841 (8)	159
N12—H12N···O8	2.27	3.067 (9)	154
N12—H12N···O10	2.42	2.965 (9)	122
N14—H14N···O11 ⁱⁱ	2.44	3.011 (10)	125
N14—H14N···O2	2.54	3.058 (13)	119
N16—H16N···O4 <i>W</i>	2.04	2.856 (10)	158
N16—H16N···O11 ⁱⁱ	2.62	3.131 (10)	120

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

VII			
N2—H2N···O14 ⁱ	2.08	2.872 (13)	154
N4—H4N···O5 <i>W</i>	2.08	2.75 (4)	135
N4—H4N···O14 ⁱ	2.55	3.273 (16)	142
N6—H6N···O15	2.33	3.075 (14)	145
N6—H6N···O13 ⁱⁱ	2.62	3.233 (14)	129
N8—H8N···O15	2.13	2.915 (15)	151
N8—H8N···Cl4	2.92	3.782 (9)	178
N10—H10N···O3 <i>W</i>	2.00	2.824 (11)	161
N10—H10N···O10	2.59	3.077 (11)	117
N12—H12N···O8	2.27	3.062 (12)	154
N12—H12N···O10	2.41	2.945 (11)	121
N14—H14N···O11 ⁱⁱⁱ	2.41	3.001 (12)	126
N14—H14N···O2	2.53	3.049 (14)	120
N16—H16N···O4 <i>W</i>	2.09	2.910 (13)	160
N16—H16N···O11 ⁱⁱⁱ	2.65	3.167 (12)	120

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y+1/2, z$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

VIII			
N2—H2N···F4	1.83	2.619 (9)	153
N4—H4N···F5	2.09	2.903 (8)	157
N4—H4N···F4	2.56	3.219 (12)	135
N6—H6N···F2 ⁱⁱⁱ	2.12	2.948 (12)	161
N6—H6N···F3 ⁱⁱⁱ	2.30	2.963 (8)	134
N6—H6N···F1 ⁱⁱⁱ	2.59	3.332 (17)	145
N8—H8N···F1 ⁱⁱⁱ	2.38	3.161 (13)	152
N8—H8N···F3 ⁱⁱⁱ	2.43	3.060 (12)	131

Symmetry code: (iii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$.

Table 3-5. Selected geometric parameters (Å, °) for **II**

O1···O3 ⁱⁱ	3.136(6)	O20···O11	2.790 (18)
O1···O22	2.744(6)	O20···O21 ^{iv}	3.100 (10)
O2···O15A	2.976(8)	O21···O4 ^v	3.291 (13)
O2···O23	2.678 (8)	O21···O15B ^{vi}	3.193 (18)
O18···O22 ⁱⁱⁱ	2.770 (8)	O22···O1	2.744 (6)
O19···O5 ^{iv}	3.018 (9)	O22···O12 ^{vii}	3.177 (14)
O19···O7 ^{iv}	2.916 (9)	O23···O4 ^v	3.281 (15)
O19···O8 ^{iv}	3.146 (11)	O23···O5 ^v	3.173 (12)
O20···O8 ^{iv}	3.131 (12)	O23···O7 ⁱⁱⁱ	3.070 (12)

Symmetry codes: (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (vii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

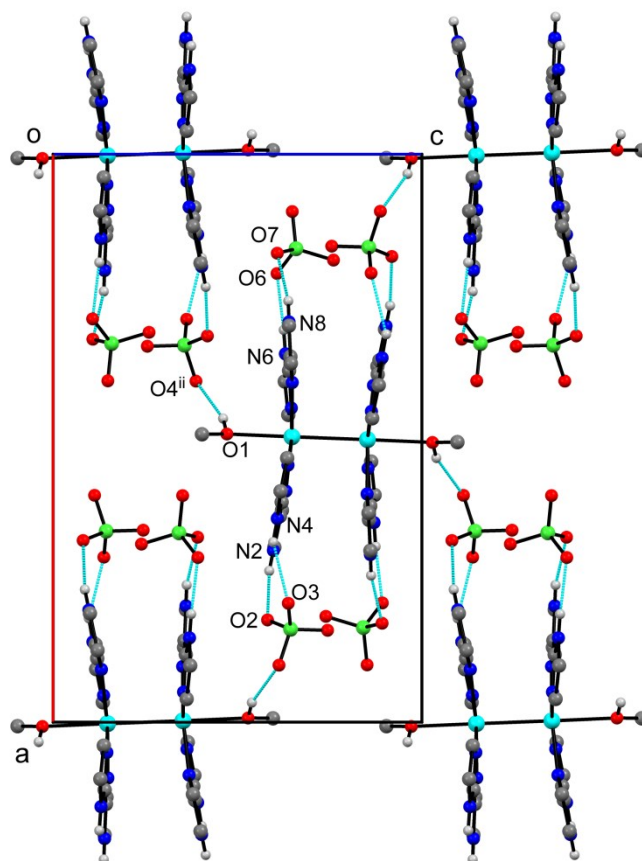


Figure 3-12. Connection of dirhodium complexes and anions with hydrogen bond in the crystal structure of **III**. Hydrogen atoms on carbon atoms are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. Symmetry codes: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.

化合物 **III** の結晶構造は Figure 3-12 に示す. すべてのピイミダゾールの NH が ClO_4^- イオンの O と水素結合している. N2 と N4 がそれぞれ ClO_4^- イオン(C11)の O2, O3 と水素結合し, N6 と N8 が ClO_4^- イオン(C12)の O2, O3 と水素結合している. アキシシャル位に配位した水分子の O1 が *a* 軸に沿って移動した ClO_4^- イオン(C11)の O4ⁱⁱ と水素結合を形成している[symmetry code: (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$]. 2次元のコネクションは化合物 **I** 中のロジウム複核錯体および NO_3^- イオンとの間のコネクションに非常に類似している.

化合物 **IV** の結晶構造を Figure 3-13 に示す. この構造では二つの独立した BF_4^- イオンは1つのロジウム複核ユニットのみと水素結合し, 錯体ユニットにディスクリートな形で存在している.

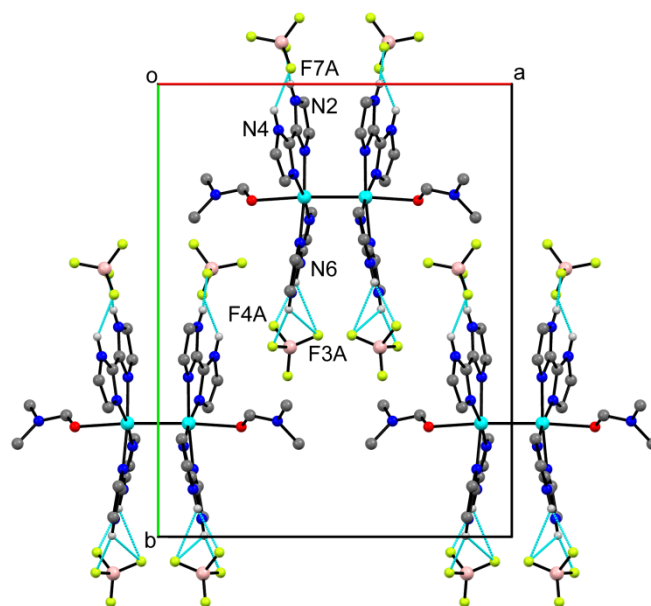


Figure 3-13. Crystal structure of **IV**. Minor components of disordered atoms and hydrogen atoms on carbon atoms are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines.

化合物 **V** の結晶構造を Figure 3-14 に示す。 $(1/2, 1/2, 0)$ と $(0, 1/2, 3/4)$ に位置するロジウム複核錯体のピイミダゾールの NH が陰イオンと水素結合している。 Figure 3-14a に示したように N2 が F4 と F5, N4 が F4, N2ⁱⁱⁱ が F2, と F6, N4ⁱⁱⁱ が F1 と水素結合している [Symmetry code: (iii) $-x+1/2, y, -z+3/4$]. デイスオーダーしたアニオンが対称性関連づけられたサイトにあるとき、水素結合も同様に関連付けられる (N2 が F2ⁱⁱⁱ と F6ⁱⁱⁱ と水素結合) [Symmetry code: (iii) $-x+1/2, y, -z+3/4$]. 同様に、 $(1/2, 1/2, 0)$ 位置での錯体が $(1, 1/2, 3/4)$, $(1/2, 0, -3/4)$ と $(1/2, 1, -3/4)$ に位置する錯体と、 $(0, 1/2, 3/4)$ にある錯体が $(-1/2, 1/2, 0)$, $(0, 0, 3/2)$ と $(0, 1, 3/2)$ にある錯体の間を SiF_6^{2-} イオンとの水素結合によって連結されている。 四つの SiF_6^{2-} イオンと水素結合しているロジウム複核錯体と二つのロジウム複核錯体から水素結合を受けている SiF_6^{2-} イオンがそれぞれ、ダイヤモンド状構造のコーナーとエッジの部分になっている。 例えば、 $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 1/2, 3/4)$, $(1, 1/2, 3/4)$, $(0, 0, 3/2)$, $(1, 0, 3/2)$ と $(1/2, 0, 9/4)$ にある錯体がそれらの間の SiF_6^{2-} イオンと 6 員環構造を形成している。 Figure 3-14b は、水素結合したグループを色で区別することで集合構造を示している。 赤色は $z = (3/4)n$, 緑色は $z = (3/4)n + 1/4$, 青色は $z = (3/4)n + 1/2$ にある錯体で構成されている。 n は整数であり、 $(1/2, 1/2, 0)$ にあるものは赤色で描かれ、 $(1/2, 1/2, 1)$ は緑、 $(1/2, 1/2, 2)$ は青色、そして $(1/2, 1/2, 3)$ は赤色で描かれた錯体となる。 三つの相互貫入したダイヤモンド状構造が $3c$ の繰り返し単位を有して結晶中に存在する。 非対称ユニット内の 4 つには独立した水分子が存在する。 それらのうちの 2 つは 2 回軸上に配置されている。 それらの間の水素結合を示す短い $\text{O}\cdots\text{O}$ 及び $\text{O}\cdots\text{F}$ 間距離を Table 3-6 にまとめた。 また、 SiF_6^{2-} イオンあるいはその対称性で関連付けられるイオンと結晶水分子 O2 は水素結合している。 O1 は O2, O2^{iv} と水素結合している [symmetry code: (iv) $x, -y+3/2, -z+1/4$]. O1 と O2 は Figure 3-14c に示すように 4_1 軸の周りに一次元鎖を形成している。 その他の水分子 O3, O4 はそれぞれ SiF_6^{2-} イオンと水素結合している。 Figure 3-14d は周囲の四つの水分子の一つの可能な割り当てを示している。

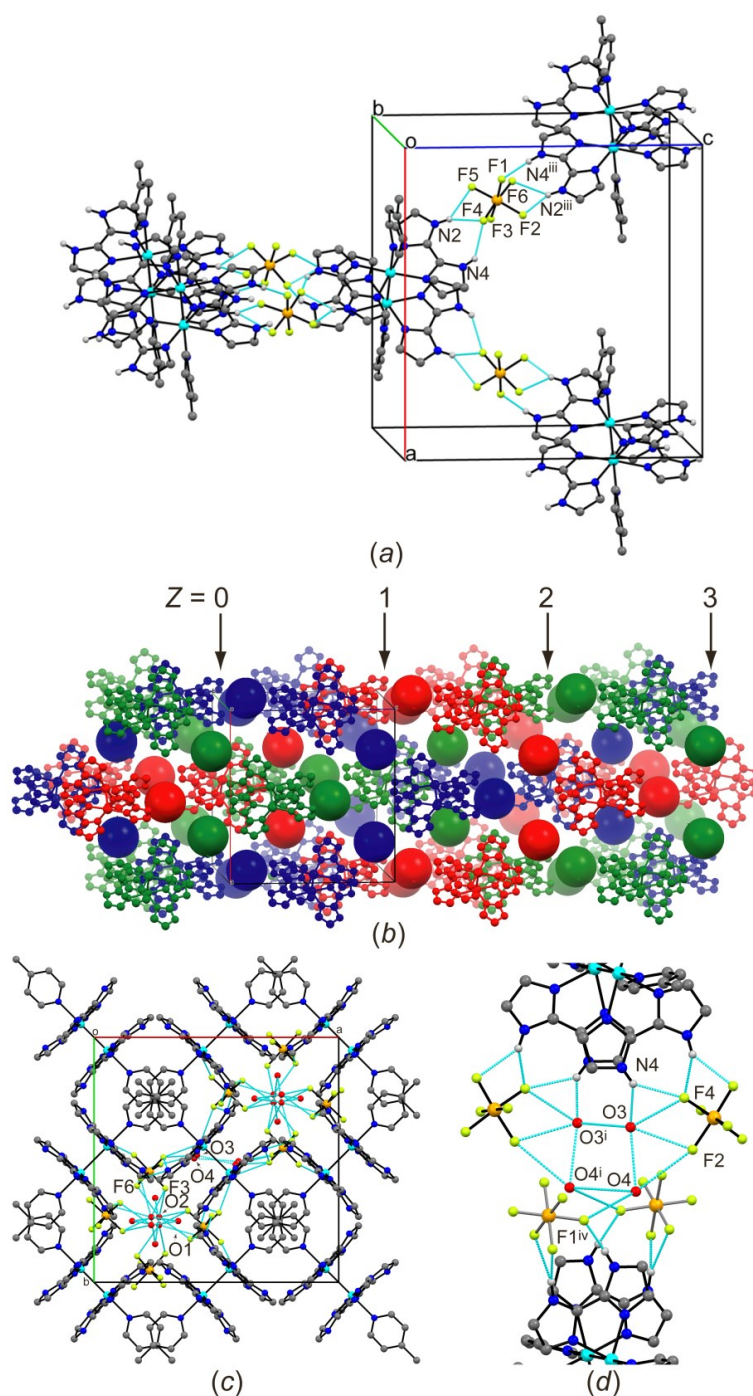


Figure 3-14. Crystal structure of V. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. One of the disordered anions at each site is shown for clarity. (a) Hydrogen-bond connected dirhodium complexes with SiF_6^{2-} ions. (b) Interpenetrating networks in which hydrogen-bonded complexes and anions are drawn in the same colour. The axial ligands and hydrogen atoms are omitted and the anions are shown as spheres for clarity. (c) A view along the c -axis. (d) One possible allocation of the four water molecules around $(1/2, 1/2, 1/2)$. Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, z$; (iii) $-x+1/2, y, -z+3/4$; (iv) $y, -x+1/2, z+1/4$.

Table 3-6. Selected geometric parameters (Å, °) for **V**

O1···O2	2.877 (1)	O3···O4	2.82 (2)
O2···F3	2.926 (11)	O4···F1 ^{iv}	3.25 (2)
O2···F3 ⁱⁱⁱ	3.186 (11)	O4···F2	3.13 (2)
O2···F5	2.932 (12)	O4···F5 ⁱⁱⁱ	2.87 (2)
O2···F6 ⁱⁱⁱ	3.018 (9)	O4···O4 ^v	3.05 (3)
O3···F2	2.88 (2)	O4···O4 ⁱ	3.20 (3)
O3···O3 ⁱ	2.86 (2)	O4···O4 ^{vi}	3.26 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, z$; (iii) $-x+1/2, y, -z+3/4$; (iv) $y, -x+1/2, z+1/4$; (v) $y, x, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Table 3-7. Selected geometric parameters (Å, °) for **VI**

O1W···O5 ⁱⁱⁱ	3.304 (18)	O4W···O11 ⁱ	2.997 (14)
O1W···O9 ^{iv}	3.212 (15)	O4W···O6W ^{iv}	2.89 (2)
O1W···O11 ^{iv}	3.224 (12)	O6W···O1 ⁱⁱ	2.77 (3)
O1W···O2W	2.775 (13)	O6W···O7W	3.09 (4)
O1W···O4W ^v	3.103 (14)	O6W···O9W ^{vi}	2.81 (4)
O2W···O4	2.880 (13)	O7W···F1 ⁱⁱ	2.89 (3)
O2W···O3W ^{iv}	2.756 (11)	O7W···F3 ^v	3.15 (4)
O3W···O8	2.872 (9)	O7W···O8W	3.25 (4)
O3W···O10	3.096 (10)	O8W···O2	2.66 (4)
O4W···F2	3.079 (14)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (v) $-x+1/2, y+1/2, z$; (vi) $x, -y+3/2, z+1/2$.

化合物 **VI** の結晶構造を Figure 3-15 に示す。ロジウム複核錯体の二量体は、陰イオンおよび結晶水分子と水素結合錯体を形成する。(0, 1/2, 1/2)にある SiF_6^{2-} は N6, N8 と (1/2, 1, 1/2)にある錯体の N2 から水素結合を受ける。(1/2, 0, 1/2)と(1, 1/2, 1/2)に位置する SiF_6^{2-} イオンは対称性で関連付けられる二量体の部分と水素結合している。Figure 3-15 に示すように、ロジウム複核錯体の二量体は、4つの SiF_6^{2-} イオンを介して8つの二量体と接続することにより2次元シート構造を形成する。過塩素酸イオンも、二量体ユニットからの水素結合を受け入れる：2つの過塩素酸イオン(C11, C12)は末端として機能し、も

う 1 つのイオン(CI3)は 1 つのダイマー単位中で 2 つの二核ユニット間のブリッジとして機能する。結晶水分子(O3*W*, O4*W*と O5*W*)のいくつかは、ロジウム複核錯体から水素結合を受ける。Table 3-7 にまとめたように、結晶水分子が陰イオンと互いに水素結合している。水分子は、1 つの 2 次元シートのみと水素結合し、2 つのシート間を水素結合で結んでいない。

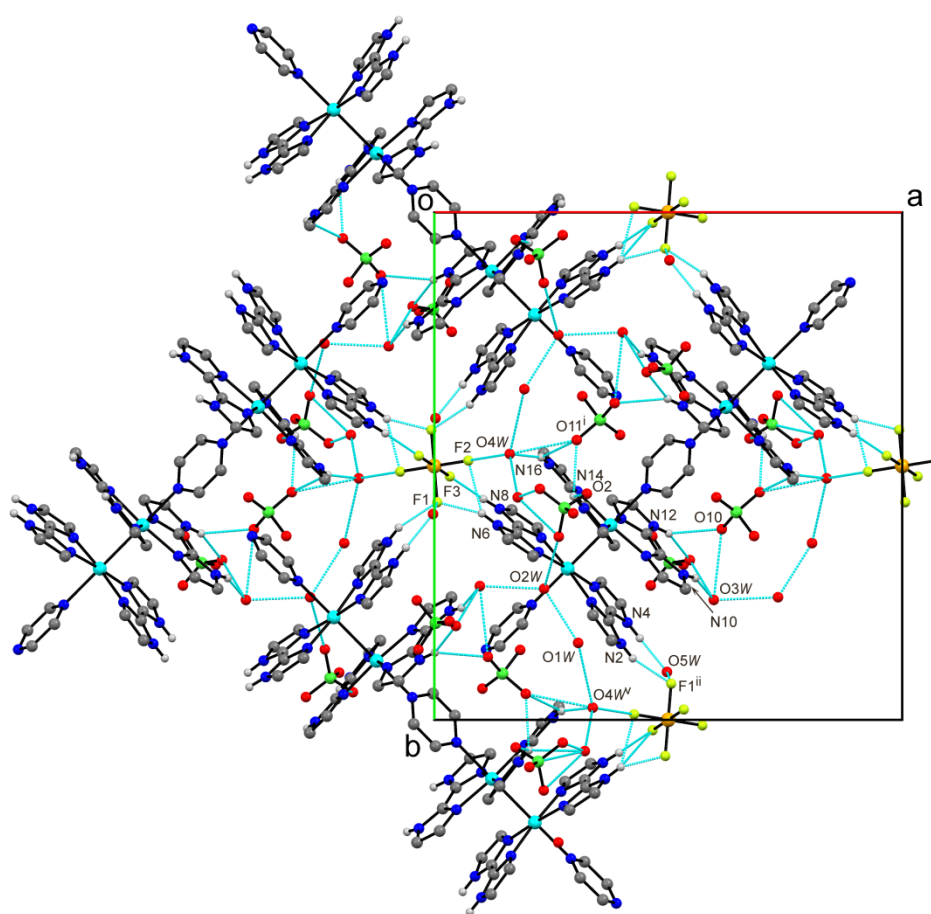


Figure 3-15. Connection of dirhodium complexes and anions with hydrogen bond in the crystal structure of **VI**. Hydrogen atoms on carbon atoms are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. Symmetry codes: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

化合物 **VII** と **VI** は、アイソモルファスである。しかし、化合物 **VII** は化合物 **VI** 中の SiF_6^{2-} イオンの代わりに対称心(0, 1/2, 1/2)の周りに 4 つ目の ClO_4^- イオンが存在する。

Figure 3-16 は **VI** での反転中心で関連付けられる SiF_6^{2-} イオンと、**VII** での 2 つの ClO_4^- イオンの周りの環境を示している。Figure 3-16a に示すように ClO_4^- イオンは 4 つの二量体単位を連結し、**VI** におけるのと同様の 2 次元ネットワークを形成している。Table 3-8 にまとめたように、結晶水分子が陰イオンと互いに水素結合している。化合物 **VI** と同様に、水の分子は 1 つの 2 次元シートとのみ水素結合を形成している。

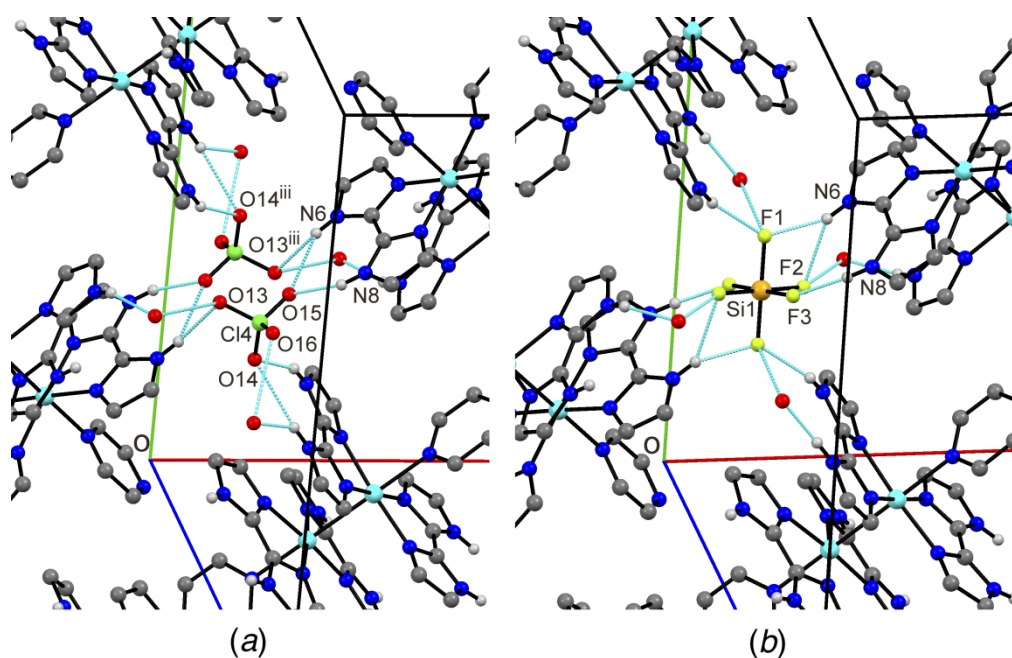


Figure 3-16. Hydrogen-bond environments (a) around the ClO_4^- ions in **VII** and (b) around the SiF_6^{2-} ion in **VI**. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. Symmetry code: (iii) $-x, -y + 1, -z + 1$.

Table 3-8. Selected geometric parameters (Å, °) for **VII**

O1 <i>W</i> ···O5 ^{iv}	3.03 (2)	O4 <i>W</i> ···O11 ⁱ	2.714 (16)
O1 <i>W</i> ···O2 <i>W</i>	2.754 (17)	O4 <i>W</i> ···O13 ⁱⁱⁱ	2.988 (17)
O1 <i>W</i> ···O4 <i>W</i> ⁱⁱ	3.041 (18)	O4 <i>W</i> ···O6 <i>W</i> ⁱⁱ	3.02 (3)
O2 <i>W</i> ···O4	2.886 (16)	O5 <i>W</i> ···O14 ⁱⁱ	2.99 (5)
O2 <i>W</i> ···O3 <i>W</i> ^v	2.825 (15)	O5 <i>W</i> ···O16 ⁱⁱ	2.83 (4)
O3 <i>W</i> ···O8	2.918 (13)	O6 <i>W</i> ···O1 ^{vi}	3.03 (3)
O3 <i>W</i> ···O10	3.008 (13)	O6 <i>W</i> ···O7 <i>W</i>	2.86 (4)
O3 <i>W</i> ···O5 <i>W</i>	2.85 (4)	O7 <i>W</i> ···O16 ⁱⁱ	3.12 (4)
O3 <i>W</i> ···O6 <i>W</i>	3.18 (3)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, z$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $x, -y+3/2, z-1/2$; (v) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (vi) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

Table 3-9, Selected geometric parameters (Å, °) for **VIII**

O1···O2	2.797 (10)	O3···F4 ^{iv}	3.120 (14)
O1···F3 ^{iv}	2.895 (15)	O3···F6 ^{iv}	3.23 (1)
O2···F5	2.931 (13)	O3···F3 ^{iv}	3.254 (14)
O2···F5 ^v	3.08 (1)		

Symmetry codes: (iv) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$.

化合物 **VIII** の結晶構造を Figure 3-17 に示す。ビイミダゾール配位子の N2 と N4 が SiF₆²⁻イオンと水素結合を形成する。N6 と N8 も同じように対称性に関連した SiF₆²⁻イオンと水素結合を形成する[symmetry code: (iii) $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$]。Figure 3-17 に示すように、これらの水素結合は *a* 方向に沿って一次元の鎖を接続する。水分子 O2 は SiF₆²⁻イオン(O2···F5)と、隣接するシートの他の SiF₆²⁻イオン(O2···F5^v)と水素結合を形成する[symmetry code: (v) $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 1$]。

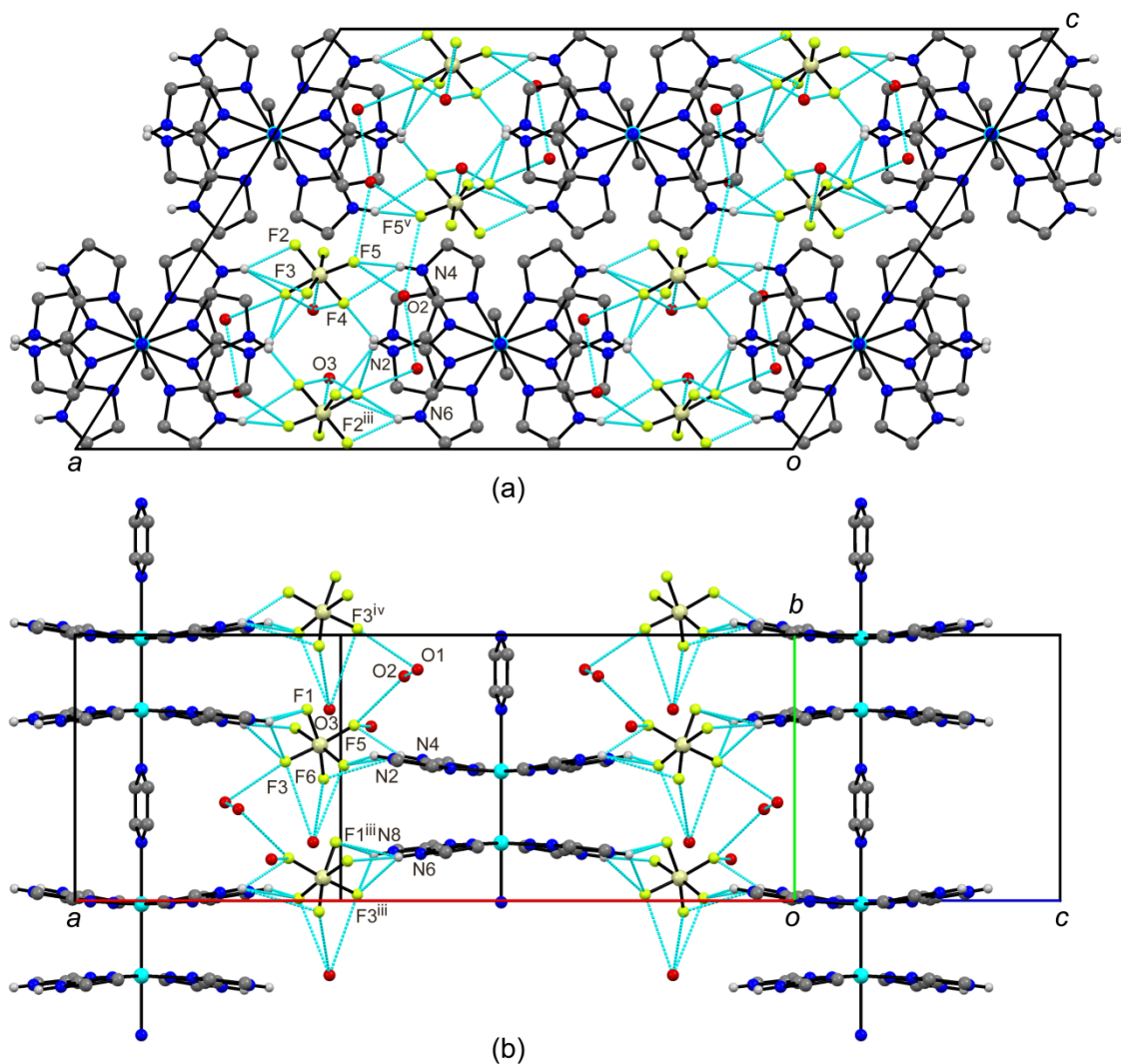


Figure 3-17. Crystal structure of **VIII**. Hydrogen atoms on carbon atoms are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as light-blue dotted lines. (a) A view along the [010] direction. (b) A view from the front side of (a) in which only the front layer is shown for clarity. Symmetry codes: (iii) $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; (iv) $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (v) $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 1$.

3-4 まとめ

様々なアキシタル配位子と一般的な無機アニオンを有する新奇非架橋ロジウム複核錯体の8つの新しい構造を決定した。I-Vの各化合物はロジウム複核錯体の単量体、ロジウム複核錯体の二量体を有するVIとVII、およびロジウム複核錯体の一次元鎖を有するVIIIである。ロジウム複核錯体のRh—Rhの距離は2.6313(18) Åから2.7052(5) Åの範囲である。これは非架橋のRh—Rhの結合は、架橋された結合よりも周囲の影響を受けていることを示している。化合物I, IIとIIIは軸配位子上のOH基はH-ドナー及びH-アクセプターとして作用することができるので、これらの化合物において、アキシタル配位子は1次元または2次元構造を組み立てるために重要な役割を果たしている。比較的小さいBF₄⁻イオンを有する化合物IVはディスクリートの水素結合ユニット[Rh₂(H₂bim)₄(DMF)₂](BF₄)₄から成る。化合物V, VIとVIIIはH供与体でないN-ドナー性軸配位子とSiF₆²⁻イオンを有している。VIの構造では、SiF₆²⁻イオンのみがロジウム複核錯体の二量体を連結し、ClO₄⁻イオンは連結していない。興味深いことに、VIIの構造中には、対称心で関連付けられる2つのClO₄⁻イオンが、VIにおけるSiF₆²⁻と同様のサイトを占有し、同様の二次元構造を形成する。化合物Vは、三重相互貫入ネットワークを有する三次元的に接続されたダイヤモンド構造を示している。ロジウム複核錯体のねじれ形配座、アニオンの大きさ、およびアニオンに対するカチオンの比率(1:2)は三次元構造を構築するための重要なポイントであろう。ビイミダゾレート(Hbim⁻)間に容易に二重水素結合が形成することから、4つのビイミダゾレートが配位したロジウム複核錯体を用いて集積構造を構築することは非常に興味深いものである。

REFERENCES

1. Anwar, M. U.; Elliott, A. S.; Thompson, L. K.; Dawe, L. N., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4623.
2. Atencio, R.; Ramirez, K.; Reyes, J. A.; Gonzalez, T.; Silva, P., *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 520.
3. Caulton, K. G.; Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1914.
4. Dai, Y. -C.; Jin, Q. -H.; Cui, L.-N.; Xu, L.-J.; Zhang, C. -L., *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, m112.
5. Dikareva, L. M.; Andrianov, V. I.; Zhilyaev, A. N.; Baranovskii, I. B., *Russ. J. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 240.
6. Dunbar, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8247.
7. Kawamura, T.; Ebihara, M.; Miyamoto, M., *Chem. Lett.* **1993**, 1509.
8. Kawamura, T.; Kachi, H.; Fujii, H.; Kachi-Terajima, C.; Kawamura, Y.; Kanematsu, N.; Ebihara, M.; Sugimoto, K.; Kuroda-Sowa, T.; Munakata, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 657.
9. Ebihara, M.; Fuma, Y., *Acta Crystallogr.* **2006**, *C62*, m284.
10. Ebihara, M.; Fuma, Y., *Acta Crystallogr.* **2006**, *C62*, m556.
11. Ebihara, M.; Fuma, Y., *Acta Crystallogr.* **2013**, *B69*, 480.
12. Fuma, Y.; Ebihara, M., *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1298.
13. Fuma, Y.; Ebihara, M.; Kutsumizu, S.; Kawamura, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12238.
14. Fuma, Y.; Miyashita, O.; Kawamura, T.; Ebihara, M., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8242.

15. Yang, Z.; Ebihara, M.; Kawamura, T., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2465.
16. Yang, Z.; Ebihara, M.; Kawamura, T.; Okubo, T.; Mitani, T., *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 321, 97.
17. Yang, Z.; Fujinami, T.; Ebihara, M.; Nakajima, K.; Kitagawa, H.; Kawamura, T., *Chem. Lett.* **2000**, 1006.
18. Takazaki, Y.; Yang, Z.; Ebihara, M.; Inoue, K.; Kawamura, T., *Chem. Lett.* **2003**, 32, 120.
19. Uemura, K.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7919.
20. Uemura, K.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5535.
21. Uemura, K.; Kanbara, T.; Ebihara, M., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4621.
22. Jin, Q.-H.; Zhou, L.-L.; Xu, L.-J.; Zhang, Y.-Y.; Zhang, C.-L.; Lu, X.-M., *Polyhedron* **2010**, 29, 317.
23. Li, Y.; Yang, P., *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, 38, 529.
24. Li, Z.; Burya, S. J.; Turro, C.; Dunbar, K. R., *Phil. Trans. R. Soc.* **2013**, A 371, 2012.
25. Ma, Q.; Meng, S.-M.; Feng, F.; Lu, L.-P.; Zhu, M.-L., *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, m1488.
26. Maiboroda, A.; Rheinwald, G.; Lang, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2263.
27. Mighell, A. D.; Reimann, C. W.; Mauer, F. A., *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 60.
28. Qiu, Q.-M.; Jin, Q.-H.; Sun, J.-J.; Liu, M.; Wang, J.-C.; Zhang, Y.-Y.; Zhang, C.-L., *Polyhedron* **2012**, 44, 215.
29. Sang, R.; Xu, L., *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m793.
30. Sang, R.-L.; Li, X., *Polyhedron* **2006**, 25, 2167.
31. Rempel, G. A.; Legzdins, P.; Smith, H.; Wilkinaon, G., *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 90.

32. Wakita, K.; *Yadokari-XG. Software for Crystal Structure Analyses*. **2001**; Release of Software (Yadokari-XG 2009) for Crystal Structure Analyses, Kabuto, C.; Akine, S.; Nemoto, T.; Kwon, E., *J. Cryst. Soc. Jpn.* **2009**, *51*, 218.
33. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
34. Wamsler, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1209.
35. Van Koningsbruggen, P. J.; Haasnoot, J. G.; De Graaff, R. A. G.; Reedijk, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 483.
36. Galstyan, A.; Sanz Miguel, P. J.; Weise, K.; Lippert, B., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16151.
37. Galstyan, A.; Shen, W.-Z.; Freisinger, E.; Alkam, H.; Hiller, W.; Sanz Miguel, P. J.; Schuermann, M.; Lippert, B., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10771.
38. Gamez, P.; Steensma, R. H.; Driessen, W. L.; Reedijk, J., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 51.
39. Gruia, L. M.; Rochon, F. D.; Beauchamp, A. L., *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1825.
40. Huang, Y.-Q.; Ding, B.; Song, H.-B.; Zhao, B.; Ren, P.; Cheng, P.; Wang, H.-G.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P., *Chem. Commun.* **2006**, 4906.
41. Klingele, J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Boas, J. F.; Brooker, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1530.
42. Mastropietro, T. F.; Armentano, D.; Grisolia, E.; Zanchini, C.; Lloret, F.; Julve, M.; De Munno, G., *Dalton Trans.* **2008**, 514.
43. Reger, D. L.; Pascui, A. E.; Smith, M. D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4593.

44. Sakai, K.; Takeshita, M.; Tanaka, Y.; Ue, T.; Yanagisawa, M.; Kosaka, M.; Tsubomura, T.; Ato, M.; Nakano, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11353.
45. Stephenson, A.; Argent, S. P.; Riis-Johannessen, T.; Tidmarsh, I. S.; Ward, M. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 858.
46. Tang, J.; Sanchez Costa, J.; Pevec, A.; Kozlevcar, B.; Massera, C.; Roubeau, O.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Gamez, P.; Reedijk, J., *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1005.
47. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1997**, *5th ed.* New York: John Wiley, Sons.
48. Huckstadt, H.; Bruhn, C.; Homborg, H., *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **1997**, *1*, 367.
49. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S., *Organometallics*, **2012**, *31*, 2996.
50. Kuz'menko, I. V.; Golubnichaya, M. A.; Baranovskii, I. B., *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 89.
51. Olmstead, M. M.; Balch, A. L., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, C15.
52. Prater, M. E.; Pence, L. E.; Clerac, R.; Finniss, G. M.; Campana, C.; Auban-Senzier, P.; Jerome, D.; Canadell, E.; Dunbar, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8005.
53. Higashi, T.; NUMABS: Program for Absorption Correction, Rigaku Corporation, **1999**, 3-9-12 Akishima, Tokyo 196-8666, Japan.
54. Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A., *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466.

55. Molecular Structure Corporation & Rigaku Corporation. *Crystal Clear. Version 1.4*. MSC, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX 77381-5209, USA, and Rigaku Corporation, 3-9-12 Akishima, Tokyo 196-8666, Japan **2008**.
56. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
57. Zhang, L.-C.; Zhu, Z.-M.; You, W.-S.; Chang, S.; Wang, E.-B., *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, m308.
58. Zhong, Y.-R.; Cao, M.-L.; Mo, H.-J.; Ye, B.-H., *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2282.

第4章 カウンターイオンを介し水素結合により二量化したバイミダゾール 配位ロジウム複核錯体の合成，特徴と構造：イオン対と酸塩基特性

4-1 序論

第2章ではバイミダゾレートが配位ロジウム複核錯体はバイミダゾレートの分子間直接的な水素結合によって形成した四重水素結合二量体はサイクリックボルタンモグラムが2段階の連続した酸化過程を示し，主に第1段階の連続した酸化過程に関する混合原子価状態について議論をした．そこで，バイミダゾール配位錯体が水素結合受容体によって連結された水素結合二量体となった場合に混合原子状態が発現するかに興味をもち，ジカルボン酸イオンによる二量体の合成を考えた．

本章ではバイミダゾールを配位子とするロジウム複核錯体とジカルボン酸との反応を検討した．バイミダゾール配位錯体の水素結合二量体の溶液中での安定性および酸化還元反応性について議論する．バイミダゾールを配位子とする錯体とカルボン酸イオンとの平衡について議論する．

4-2 実験

4-2-1 一般的条件

バイミダゾール(H_2bim)は東京理科大学の田所教授が提供したものをを用いた．CV測定のためのジクロロメタンおよびアセトニトリルが使用前に蒸留した．その他の試薬は市販のものをを用いた．測定は，元素分析がジェイ・サイエンス・ラボ製 JM10，電子スペクトルが島津製 UV-3100PC 紫外可視近赤外分光光度計，サイクリックボルタンメトリーが BAS 製 CV-50W ボルタンメトリックアナライザーを用いて行った．サイクリック

ボルタンメトリーに用いた溶媒は、五酸化ニリンで脱水蒸留し、これをさらに水素化カルシウムを用い脱水蒸留した。支持電解質には、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ を用い、0.1 Mとした。作用極にグラッシカーボン、参照極に Ag/Ag^+ 、対極には Pt を使用した。また、測定条件の補正を行うために、同条件下で、 Fc/Fc^+ の酸化還元電位を測定し、測定値を換算した。

4-2-2 合成

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PhCO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ([1](PhCO_2) $_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の合成：

錯体[1](PhCO_2) $_2$ は $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ (150 mg, 0.119 mmol)の MeOH (10 mL)溶液に NaO_2CPh (34 mg, 0.238 mmol)の水溶液(10 mL)を加え、濾過し、赤色の固体として得た。収量 86 mg (0.059 mmol, 49 %). 元素分析: 計算値(%) $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_9\text{P}_2\text{Rh}_2$: C 56.23, H 4.94, N 7.63; 実測値(%) : C 56.10, H 4.83, N 7.95.

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ([1] $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の合成：

錯体[1] C_2O_4 は $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ (120 mg, 0.095 mmol)の MeOH (30 mL)溶液に $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (28 mg, 0.152 mmol)の水溶液(30 mL)を加え、放置することにより針状結晶として得た。収量 96 mg (0.075 mmol, 78 %). 元素分析: 計算値(%) $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_9\text{P}_2\text{Rh}_2$: C 54.47, H 4.57, N 8.76; 実測値(%) : C 54.02, H 4.39, N 8.76.

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{Tere}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ([1](Tere) $\cdot \text{H}_2\text{O}$)の合成：

錯体[1](Tere)は $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ (32 mg, 0.025 mmol)の MeOH (10 mL)溶液に $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (7 mg, 0.033 mmol)の水溶液(10 mL)を加え、生じた沈殿を濾過し、赤色の固体として得た。収量 23 mg (0.017 mmol, 67 %). 元素分析: 計算値(%) $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_9\text{P}_2\text{Rh}_2$: C 56.73, H 4.61, N 8.27; 実測値(%) : C 56.77, H 4.42, N 8.26.

Table 4-1. Crystal data and refinement details

	[1]C ₂ O ₄ ·H ₂ O	[1]Tere·H ₂ O
Crystal data		
Chemical formula	C ₅₈ H ₅₈ N ₈ O ₉ P ₂ Rh ₂	C ₆₄ H ₆₂ N ₈ O ₉ P ₂ Rh ₂
M_r	1278.88	1379.21
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	296	90
a, b, c (Å)	12.0515 (17), 14.197 (2), 17.416 (3)	14.6662 (2), 28.3050 (6), 16.9380 (3)
α, β, γ (°)	84.347 (4), 86.991 (5), 74.937 (4)	90, 116.016 (1), 90
V (Å ³)	2862.3 (7)	6318.93 (19)
Z	2	4
Radiation type	Mo $K\alpha$	Synchrotron, $\lambda = 0.68890$ Å
μ (mm ⁻¹)	0.70	0.64
Data collection		
T_{\min}, T_{\max}	0.775, 0.895	0.937, 1.037
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	22907, 12765, 10402	102831, 15935, 8779
R_{int}	0.025	0.217
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.649	0.670
Refinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.050, 0.113, 1.19	0.078, 0.205, 0.95
No. of reflections	12765	15935
No. of parameters	753	891
No. of restraints	143	327
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.29, -0.84	2.32, -1.75

4-2-3 X線構造解析

[1](Tere)·H₂Oの赤色針状結晶はメタノール溶液をバイアル瓶中、常温で、ゆっくりと蒸発させることにより得た。[1]C₂O₄·H₂OのX線回析データは、マーキュリーCCD検出器を備えたりガク AFC-7R 回転対陰極回折計で Mo K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)を使用して収集した。[1]Tere·H₂Oの回析データは、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のビームラインで測定した。データ整理とセル精密化は CrystalClear¹ を使用して実施した。構造決定は GUI ソフトウェア Yadokari-XG2009² を用いて行った。すべての構造は直接法 SIR97³ で初期構造を求め、構造精密化は Shelxl97⁴ により行った。結晶データ及び構造精密化の結果を Table4-1 に示す。錯体[1]Tereの構造では独立した Tere²⁻イオンがディスオーダーしている：一つのアニオンの O5, C57, C58, C59, C60, C61 と C64, O8 部分を 0.67(3)と 0.33(3)の占有率で精密化した。

4-3 結果と考察

4-3-1 合成

第2章では錯体[Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]²⁺の脱プロトン化により、ビイミダゾレート錯体の二量体[Rh₂(O₂CPr)₂(Hbim)₂(PPh₃)₂]₂を合成した。また、2001年に Fortin らが [ReCl₂(PPh₃)₂(H₂bim)]といくつかのカルボン酸イオン間の反応から、容易にプロトン受容性カウンターイオンと強い水素結合し、ビイミダゾールの酸性度が酢酸のものに対応することを明らかにした。⁵ ビイミダゾール錯体は、プロトン受容性の強いカウンターイオンと複合体を形成しやすいことを利用し、ジカルボン酸イオンによりカウンターイオンを介した二量体の形成を考えた。錯体 [Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]Cl₂のメタノール溶液にそれぞれ Na₂C₂O₄ と Na₂Tere の水溶液を加えることでカウンターイオンを介した水素結合二量体[Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]₂(C₂O₄)₂ と [Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]₂

(Tere)₂を得て、X線構造解析により構造を確認した。これらの錯体の溶液中での挙動を明らかにするための比較対象としてモノカルボン酸イオンとの複合体も合成した。同様な手法でNaPhCO₂水溶液を用い、[Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂](PhCO₂)₂·3H₂Oを得た。

4-3-2 構造

[1]₂(C₂O₄)₂·2H₂Oの構造をFigure 4-1に示す。カチオン[1]²⁺の構造は錯体[Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]Cl₂·H₂O中の構造と同じで、2つのロジウム原子は二つの酪酸イオンによって架橋され、各ロジウム原子にはキレート配位したビイミダゾール配位子、アキシシャル位に配位したPPh₃が存在する。カウンターイオンのシュウ酸イオンC₂O₄²⁻はFigure 4-1のように錯体と水素結合している。1つの独立な錯体カチオンと1つの独立なシュウ酸イオンが対称心の周りでNH···O水素結合によって連結された二量体となっている。この化合物の構造の特徴は、それぞれの[1]²⁺カチオンのそれぞれのH₂bim

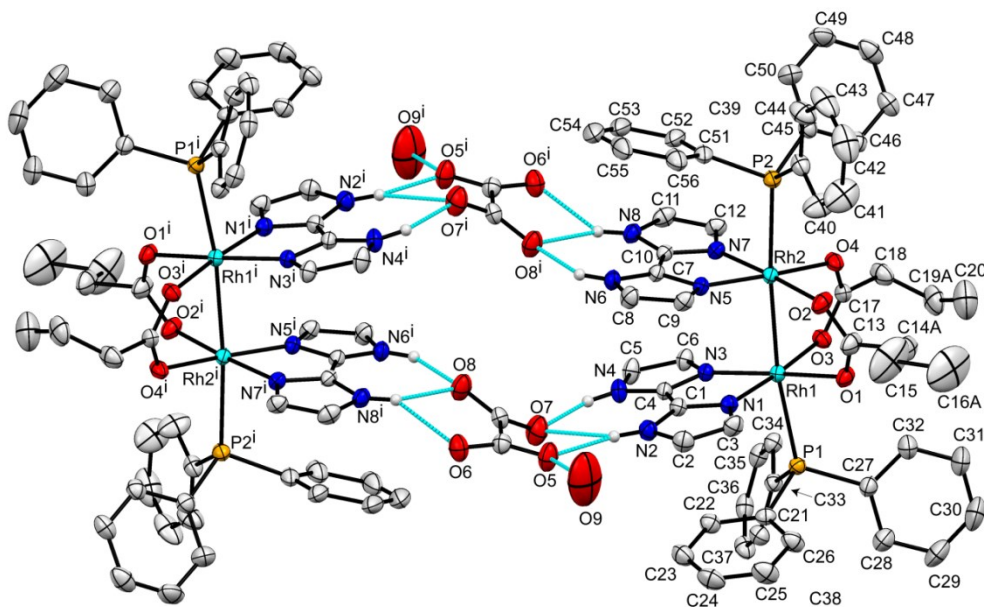


Figure 4-1. Hydrogen-bonded dimer structure of [1]₂(C₂O₄)₂·2H₂O, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry code: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

環の2つのNHはシュウ酸イオンのO—C—O部分と水素結合していることである。

H₂bim環の1つのN (N2 および N8)がシュウ酸イオンの2つのO (それぞれ, O5 と O7 および O6ⁱ と O8ⁱ)と, もう1つのN (N4 および N6)は1つのO (それぞれ, O7 および O8ⁱ)と水素結合している. NH···O 水素結合長は 2.69(3)—3.28(3) Å ある (Table 4-3). ビイミダゾールとシュウ酸イオンとの水素結合としては, [Co(H₂bim)₃](C₂O₄)Cl·5.5H₂O の 2.609(5)—2.760(5) Å よりも長くなっている.⁶

錯体[1]₂(Tere)₂·2H₂O の構造を Figure 4-2 に示す. 配位結合の距離および角度は, Table 4-2 に示した. 水素結合形式は錯体[1]₂(Tere)₂では[1]²⁺の H₂bim環の2つのNがテレフタル酸イオンのO—C—O部分とNHはそれぞれ1つのOと水素結合する形となっている. この錯体の構想における水素結合距離は 2.51(2)—2.834(6) Å で, Yang らにより報告された[Zn(H₂bim)₂(H₂O)₂](Tere)中の水素結合距離と同程度である.⁷

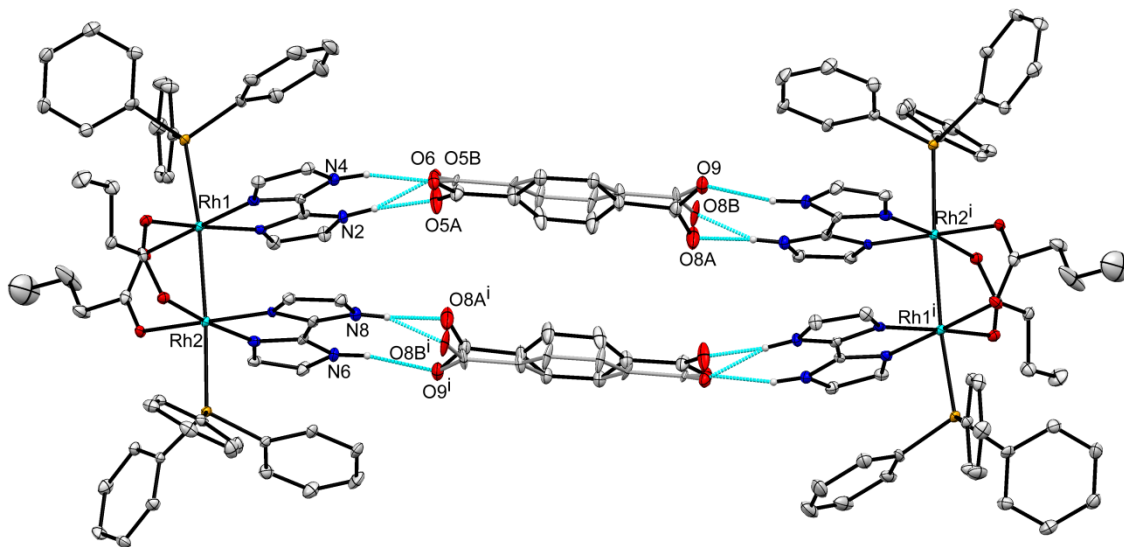


Figure 4-2. Hydrogen-bonded dimer Structure of [1]₂(Tere)₂·2H₂O, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+1, -z+2$.

Table 4-2. Selected geometric parameters (Å, °) for [1]₂(C₂O₄)₂·2H₂O and [1]₂(Tere)₂·2H₂O

[1] C ₂ O ₄			
Rh1—N3	2.024 (18)	Rh2—N7	2.017 (19)
Rh1—N1	2.023 (18)	Rh2—N5	2.023 (17)
Rh1—O1	2.057 (16)	Rh2—O2	2.052 (17)
Rh1—O3	2.067 (15)	Rh2—O4	2.058 (15)
Rh1—P1	2.495 (6)	Rh2—P2	2.551 (6)
Rh1—Rh2	2.607 (2)		
P1—Rh1—Rh2	172.71 (16)	P2—Rh2—Rh1	174.72 (16)
N3—Rh1—Rh2—N7	-21.7 (7)	O1—Rh1—Rh2—O2	-17.6 (8)
N1—Rh1—Rh2—N5	-21.3 (8)	O3—Rh1—Rh2—O4	-17.6 (7)
[1]Tere			
Rh1—N3	2.012 (5)	Rh2—N7	2.001 (5)
Rh1—N1	2.038 (4)	Rh2—N5	2.024 (5)
Rh1—O3	2.047 (4)	Rh2—O4	2.038 (4)
Rh1—O1	2.060 (4)	Rh2—O2	2.073 (4)
Rh1—P1	2.4698 (14)	Rh2—P2	2.5095 (14)
Rh1—Rh2	2.6269 (6)		
P1—Rh1—Rh2	173.77 (4)	P2—Rh2—Rh1	175.98 (4)
N3—Rh1—Rh2—N7	-14.07 (18)	O3—Rh1—Rh2—O4	-11.17 (16)
N1—Rh1—Rh2—N5	-14.16 (19)	O1—Rh1—Rh2—O2	-10.59 (15)

Table 4-3 Hydrogen-bond geometry (Å, °) for [1]₂(C₂O₄)₂·2H₂O or [1]₂(Tere)₂·2H₂O

[1] C ₂ O ₄				
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N2—H2N···O5	0.86	1.91	2.70 (3)	152
N2—H2N···O7	0.86	2.61	3.28 (3)	136
N4—H4N···O7	0.86	1.76	2.59 (3)	161
N6—H6N···O8 ⁱ	0.86	1.93	2.69 (3)	146
N8—H8N···O6 ⁱ	0.86	2.13	2.83 (3)	138
N8—H8N···O8 ⁱ	0.86	2.18	2.89 (3)	139
Symmetry code: (i) -x, -y+1, -z+1.				
[1]Tere				
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N2—H2N···O5A	0.88	1.81	2.67 (3)	166

N2—H2N···O5 <i>B</i>	0.88	1.66	2.541 (14)	174
N4—H4N···O6	0.88	1.82	2.678 (6)	166
N6—H6N···O7 ⁱ	0.88	1.99	2.834 (6)	161
N8—H8N···O8A ⁱ	0.88	1.68	2.51 (2)	154
N8—H8N···O8B ⁱ	0.88	1.64	2.516 (13)	174

Symmetry code: (i) $-x+2, -y+1, -z+2$.

[1]₂(Tere)₂と[1]₂(C₂O₄)₂中の[1]²⁺カチオンは2つのCO₂部分をもつジアニオンとそれぞれ異なる形式のNH···O水素結合によって連結された環状型水素結合二量体を形成している。結合距離および角度は、両方の化合物で類似しているが、Rh—Rh 廻りのねじれ角N—Rh—Rh—NとO—Rh—Rh—Oは[1]C₂O₄の場合の約21°, 17°と比較して、錯体[1]Tereではそれぞれ約14°, 11°と小さくなっている。これは、Figure 4-3に示すように錯体[1]₂(C₂O₄)₂の構造は錯体[1]₂(Tere)₂の構造のように水素結合するためにねじれが解消されたと考えられる。

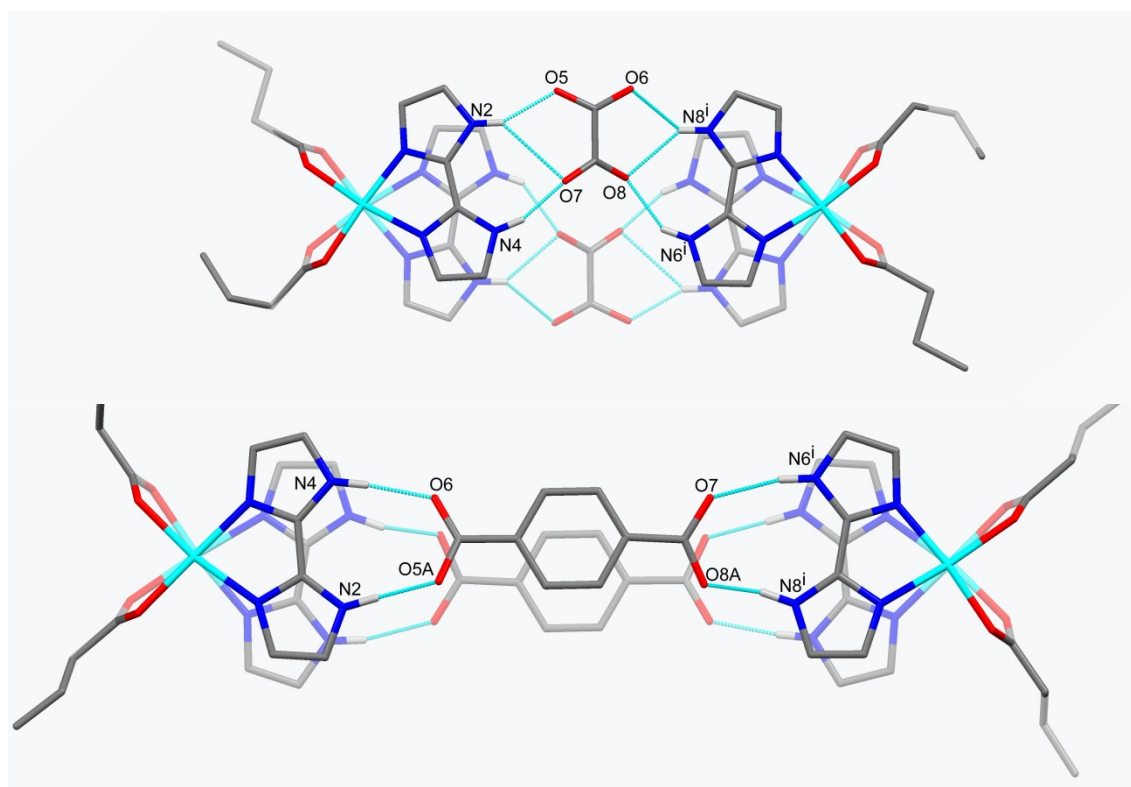


Figure 4-3. View along the Rh—Rh bond for {[1]C₂O₄}₂ (top) and {[1]Tere}₂ (bottom).

4-3-3 溶液中の挙動

塩化メチレン中での錯体 $[1]_2(C_2O_4)_2$ の解離が起こるかを確かめるため、溶液の濃度を変化させ、電子スペクトルの測定を行った。その結果を Figure 4-4(a)に示す。広い濃度範囲で異なるセル長のスペクトルを用いて行ったので縦軸はロジウム複核種 $[1]^{2+}$ 当たりの見かけのモル吸光係数で表してある。電子スペクトルの変化は溶液中の平衡が考えられる。化合物 $[1]C_2O_4$ の 1 mM 塩化メチレン溶液中では、408 nm 付近で $\sigma(Rh-Rh) \rightarrow \sigma^*(Rh-Rh)$ に帰属される特徴的なピークが観測された。このピーク位置は第 2 章で紹介した錯体 $[Rh_2(O_2CBu)_2(H_2bim)_2(PPh_3)_2](PF_6)_2$ と類似している (Figure 4-4(e))。錯体 $[1]C_2O_4$ の溶液濃度を 0.02 mM にすると 360 nm 付近に新たなピークが観測され、408 nm のピークが小さくなっている。さらに、溶液の濃度を 0.002 mM に薄めた時に、408 nm 付近のピークはさらに小さくなり、それと対称的に、360 nm 付近のピークが大きくなっている。このスペクトルはビイミダゾール錯体の二量体 $[Rh_2(O_2CPr)_2(Hbim)_2(PPh_3)_2]_2$ の形状と似ている。また、この変化ではスペクトルに等吸収点が見られることから、錯体は 2 成分の間で変化していると考えられる。

錯体 $[1]Tere$ の塩化メチレン中の電子スペクトルは、 $[1]C_2O_4$ のものと類似した挙動を示している(Figure 4-4(b))。 $[1]Tere$ の 1 mM 塩化メチレン溶液中では 412 nm 付近では $\sigma(Rh-Rh) \rightarrow \sigma^*(Rh-Rh)$ に帰属される特徴的なピークが観測され、溶液濃度を薄め 0.02 mM, 0.002 mM とすると新たに 359 nm 付近のピークが大きくなり、412 nm のピークが小さくなっていく。

錯体 $[1](PhCO_2)_2$ と $[1]Cl_2$ の塩化メチレン溶液でも $[1]C_2O_4$ と同様な濃度依存のスペクトル変化が確認された (Figure 4-4(c))。 $[1](PhCO_2)_2$ の 1 mM 塩化メチレン溶液は 410 nm 付近にピークが観測され、溶液濃度を薄める 358 nm 付近のピークが大きくなり、410 nm 付近のピークが小さくなった。錯体 $[1]Cl_2$ の電子スペクトルでも Figure 4-4(d)に示すように同様の変化が観測された。

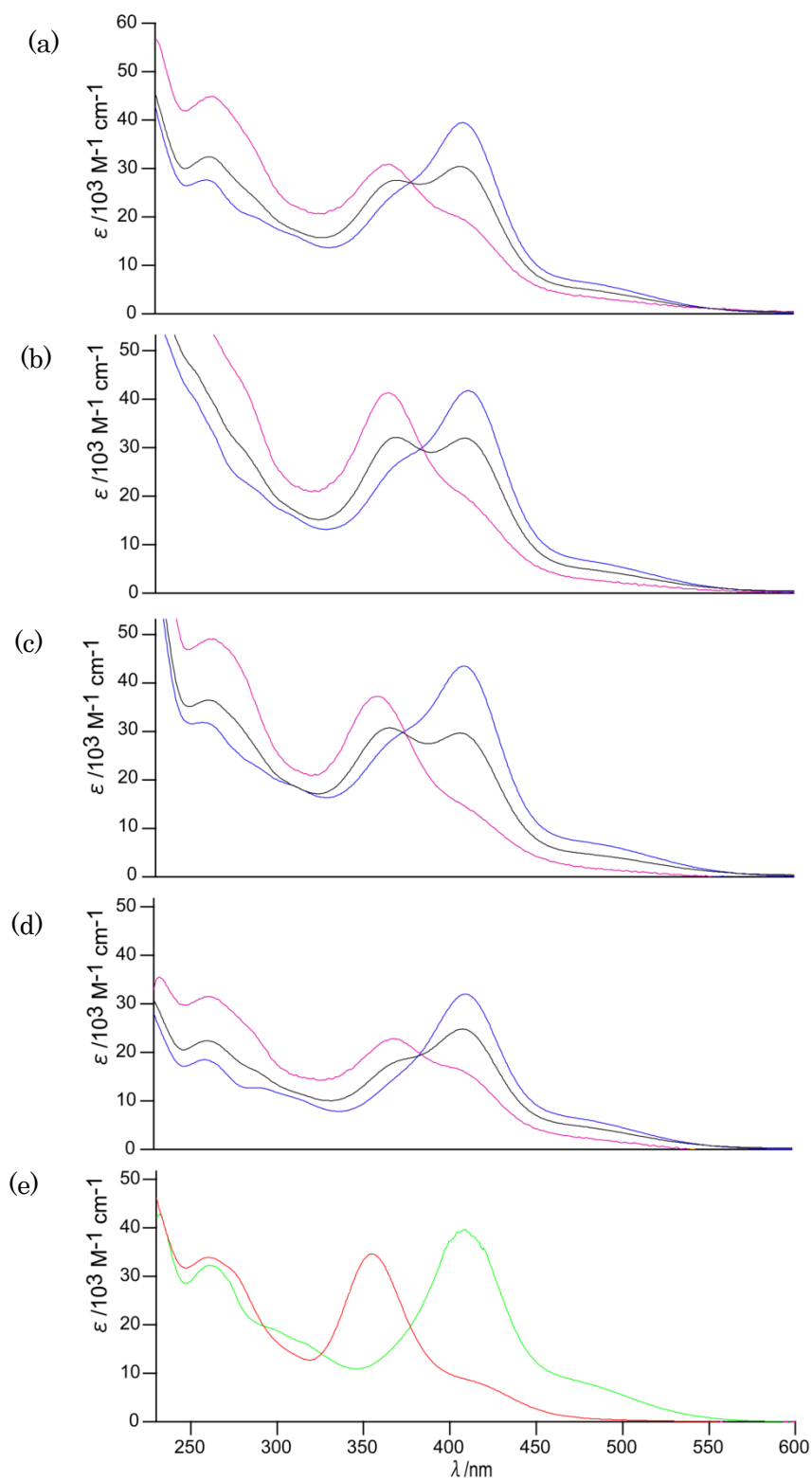
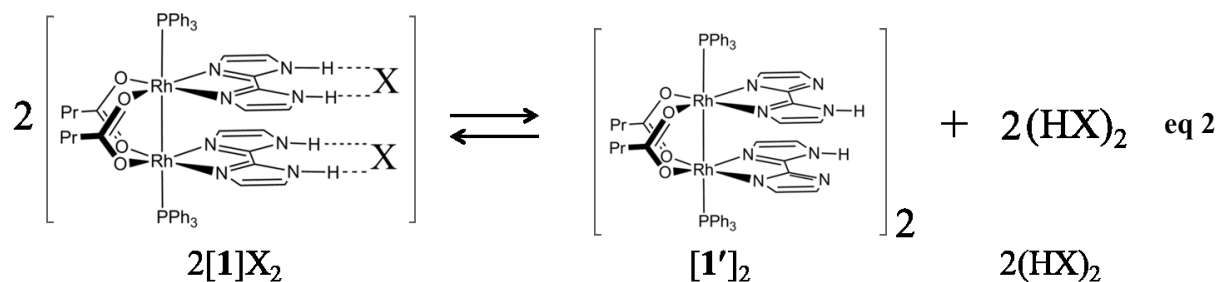
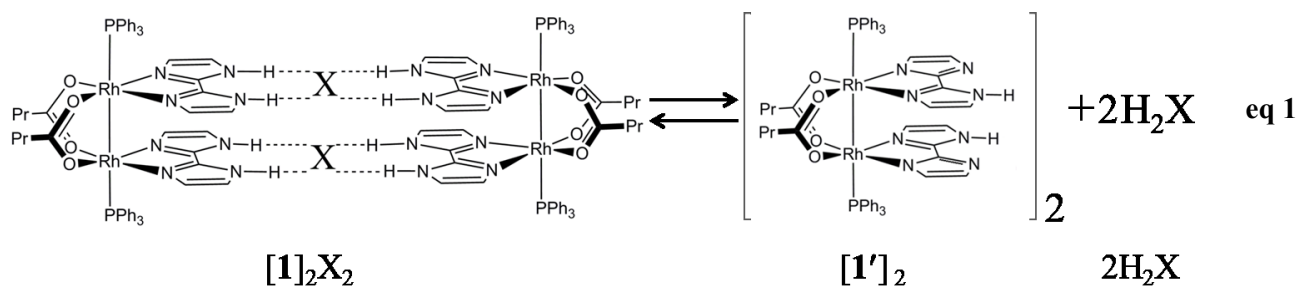


Figure 4-4. UV-vis absorption spectra of 1 mM (purple), 0.02 mM (black) and 0.002 mM (pink) solutions of (a) $[1]C_2O_4$, (b) $[1]Tere$, (c) $[1](PhCO_2)_2$ and (d) $[1]Cl_2$, and (e) 0.02 mM solutions of $[1](PF_6)_2$ (green) and $[1]_2$ (red) in CH_2Cl_2 .

Figure 4-4 に示したように、各溶液のスペクトル変化は類似しており、また、高濃度と低濃度のスペクトルがそれぞれ錯体 $[1]^{2+}$ と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ ($[1']_2$)に似ていることから、溶液中での平衡が考えられる。錯体 $[1]\text{C}_2\text{O}_4$ と $[1]\text{Tere}$ の溶液中での会合を eq 1 のように予測した。 $[1]\text{C}_2\text{O}_4$ と $[1]\text{Tere}$ は高濃度ではビイミダゾール配位錯体カチオンで、カウンターイオンのジカルボン酸イオンと水素結合した二量体 $[1]_2\text{X}_2$ となっている。濃度が薄くなると解離するが、このとき錯体は脱プロトン化しビイミダゾレート配位錯体 $1'$ に変化し、カウンターイオンがプロトンを受け取りジカルボン酸 H_2X となったと考えられる。錯体 $[1](\text{PhCO}_2)_2$ と $[1]\text{Cl}_2$ では高濃度ではビイミダゾール配位錯体カチオンとカウンターイオンであるカルボン酸イオン $[1]\text{X}_2$ であり、濃度が薄くなるとほとんどが脱プロトン化したビイミダゾレート配位錯体 $[1']_2$ に変化し、カウンターイオンがプロトンを受け取りカルボン酸 HX 2分子となったと考えられる(eq 2)。式 eq 1 と eq 2 から想定した平衡定数 K の式はそれぞれ eq 3 と eq 4 である。



$$\text{平衡定数 } K = [\mathbf{1}'_2][\text{H}_2\text{X}]^2/[\mathbf{1}_2\text{X}_2] \quad \text{eq 3}$$

$$\text{平衡定数 } K = [\mathbf{1}'_2][\text{HX}]^2/[\mathbf{1}_2\text{X}_2]^2 \quad \text{eq 4}$$

$$\text{Abs} = (\epsilon_A[\mathbf{1}_2\text{X}_2] + \epsilon_B[\mathbf{1}'_2])l \quad \text{eq 5}$$

Table 4-4. Calculated equilibrium constants (K) based on the absorption spectral changes for solutions of $[\mathbf{1}](\text{PhCO}_2)_2$.

$[\mathbf{1}_2\text{X}_2]_0 / \text{mM}$	$[\mathbf{1}_2\text{X}_2] / \text{mM}$	$[\mathbf{1}'_2] / \text{mM}$	K / M
1.94×10^{-2}	1.15×10^{-2}	7.92×10^{-3}	2.43×10^{-6}
9.55×10^{-3}	4.42×10^{-3}	5.13×10^{-3}	7.55×10^{-6}
1.90×10^{-3}	3.15×10^{-4}	1.59×10^{-3}	1.39×10^{-5}

これらを基に、 $[\mathbf{1}](\text{PhCO}_2)_2$ について解離の平衡定数 K を算出した。ランバート—ベールの法則から導いた eq 5 から計算した。 ϵ_A は $[\mathbf{1}](\text{PhCO}_2)_2$ が 1.2 mM 以上でより高濃度ではスペクトル変化がないため、この濃度での 410 nm の値から計算した。 ϵ_B はビイミダゾレート配位子錯体 $[\mathbf{1}'_2]$ の 410 nm の値を用いた。各濃度での 410 nm の値を用いて、計算した結果を Table 4-4 にまとめた。Table 4-4 に示した結果より各濃度で得られた K の値がばらついたため、eq 5 としたことは正しくないと考えられる。これは、 $\mathbf{1}'$ や H_2X , HX などが溶液中ではすべて会合しているのではないことによると考えられる。

Figure 4-5 に $[\mathbf{1}]\text{C}_2\text{O}_4$ と $[\mathbf{1}](\text{Tere})$ の ^1H NMR スペクトルを示す。どちらもこの濃度では常温と低温の ^1H NMR シグナルが同じで、同一状態であることがわかった。このことも、高濃度ではこれらの錯体がカルボン酸イオンと会合した状態になっていることを示唆している。

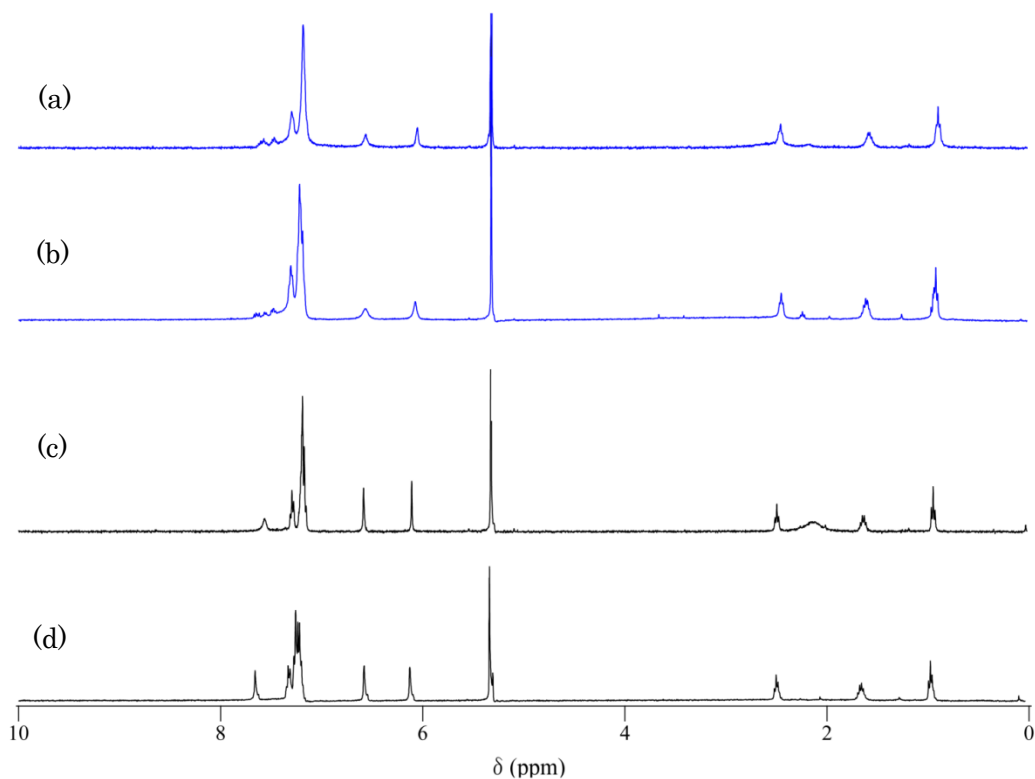


Figure 4-5. ^1H NMR spectra of $[\mathbf{1Cl}_2]\text{C}_2\text{O}_4$ at (a) -50°C and (b) 25°C , and of $[\mathbf{1}](\text{Tere})$ at (c) -50°C and (d) 25°C in CD_2Cl_2 .

4-3-4 電気化学

CH_2Cl_2 中での $[\mathbf{1}]\text{C}_2\text{O}_4$, $[\mathbf{1}](\text{Tere})$, および $[\mathbf{1}](\text{PhCO}_2)_2$ のサイクリックボルタモグラムを Figure 4-6 に示した. $[\mathbf{1}]\text{C}_2\text{O}_4$ と $[\mathbf{1}](\text{Tere})$ は, いずれも二つの非可逆的な酸化波がそれぞれ $E_{\text{pa}} = 0.10\text{ V}$ と 0.53 V , $E_{\text{pa}} = 0.03\text{ V}$ と 0.30 V に観測された. 最初の非可逆的な酸化波はロジウム複核錯体の $\text{Rh}_2^{4+}/\text{Rh}_2^{5+}$ に割り当てられると考えられる. 一方, 錯体 $[\mathbf{1}](\text{PhCO}_2)_2$ では 3 つの非可逆的な酸化波 $E_{\text{pa1}} = 0.04\text{ V}$, 0.29 V および 0.40 V が観測された. これらの錯体には $[\mathbf{1}]_2$ のサイクリックボルタモグラムで観測された混合原子価状態が観測されなかった. しかし, これらの錯体ではカウンターイオン PF_6^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Tere}^{2-} \approx \text{PhCO}_2^-$ の順に負側に酸化電位がシフトしていた. これは, 会合により正電荷が部分的に中和さ

れ酸化されやすくなるためと考えられる。会合の程度はカルボン酸イオンの共役酸の pK_a の値 1.27 ([1]C₂O₄), 3.51 ([1](Tere)), 4.21 ([1](PhCO₂)₂)と相関があるように見える。

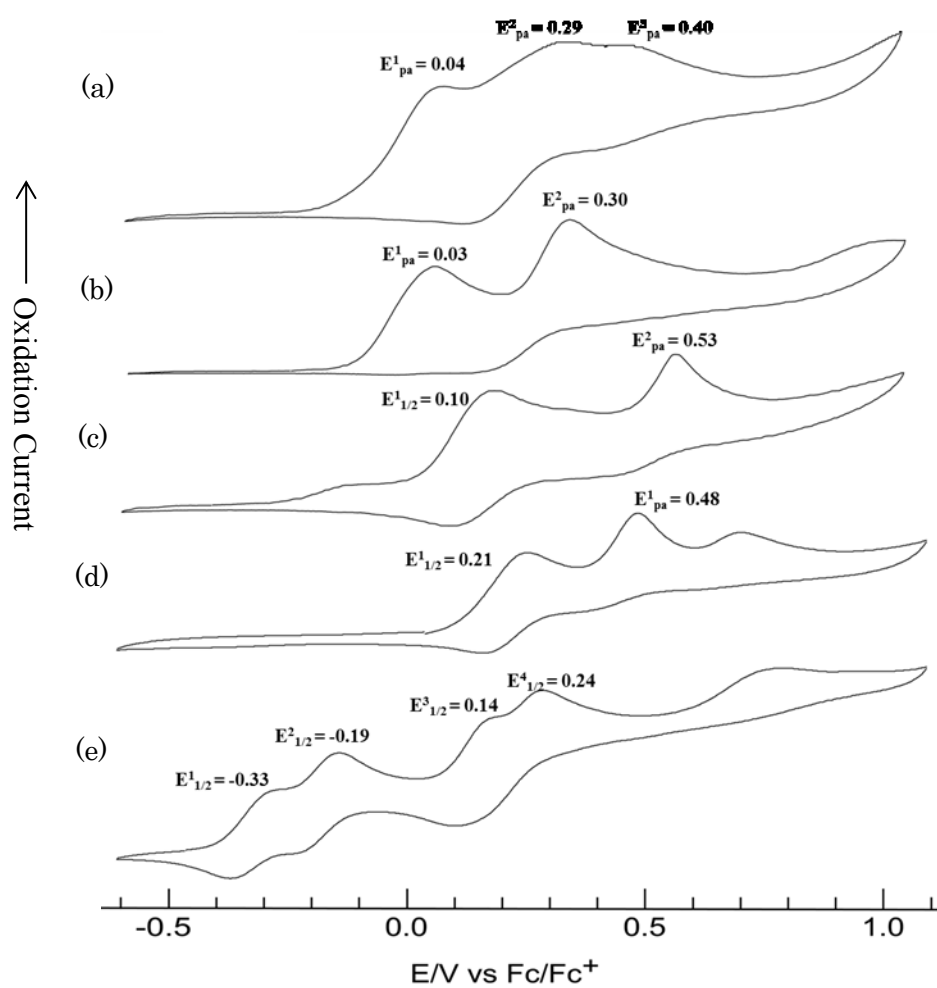


Figure 4-6. Cyclic voltammograms of (a) [1](PhCO₂)₂, (b) [1]Tere, (c) [1]C₂O₄, (d) [1](PF₆)₂ and (e) [1']₂ in CH₂Cl₂. 0.1 M NBu₄PF₆/CH₂Cl₂, WE : Pt, CE : Ag/Ag⁺.

4-4 まとめ

CO₂ グループをもつアニオンとの会合体[1]C₂O₄, [1](Tere)と[1](PhCO₂)₂は[1]Cl₂の MeOH 溶液にそれぞれ Na₂C₂O₄, Na₂Tere と NaPhCO₂の水溶液を加えることにより得た。 [1]C₂O₄の構造は2つのロジウム複核錯体がシュウ酸イオンを介して NH₂···O 水素結合によって連結された二量体である。それぞれの H₂bim 環の2つの N はシュウ酸イオンの O—C—O 部分と水素結合していた。一方、錯体[1](Tere)は H₂bim 環の2つの N がそれぞれテレフタル酸イオンの O—C—O 部分の異なる O と水素結合している。 CH₂Cl₂ 中での電子スペクトルは高濃度では錯体[Rh₂(O₂CBu)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂](PF₆)₂の電子スペクトルに近く、低濃度では[Rh₂(O₂CPr)₂(Hbim)₂(PPh₃)₂]₂のスペクトルに近いことから溶液中での解離平衡が示唆されるが、平衡状態を明らかにすることはできなかった。サイクリックボルタンメトリーでは二量体間での段階的な酸化還元波は見られなかったが、PF₆⁻, C₂O₄²⁻, Tere²⁻ ≈ PhCO₂⁻の順に負側に酸化電位がシフトしてあり、これは会合状態の違いによるものと考えられる。

REFERENCES

1. Molecular Structure Corporation & Rigaku Corporation. *Crystal Clear. Version 1.4*. MSC, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX 77381-5209, USA, and Rigaku Corporation, 3-9-12 Akishima, Tokyo 196-8666, Japan **2008**.
2. Wakita, K. *Yadokari-XG. Software for Crystal Structure Analyses*, **2001**. Release of Software (Yadokari-XG 2009) for Crystal Structure Analyses, Kabuto, C.; Akine, S.; Nemoto, T.; Kwon, E., *J. Cryst. Soc. Jpn.* **2009**, *51*, 218.
3. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
4. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
5. Fortin, S.; Beauchamp, A. L., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 105.
6. Cai, J.; Zhang, Y.; Hu, X.; Feng, X., *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 661.
7. Yang, L.; Zhi, Y.; Hei, J.; Miao, Y., *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m829.
8. 錯体の溶液化学, 横山晴彦・田端正明 編, 三共出版, **2012**.

第5章 ロジウム複核錯体から派生したビイミダゾール配位およびビイミダゾレート配位ロジウム(III)単核錯体の合成と結晶構造

5-1 序論

本論文では、ビイミダゾール配位子をロジウム複核錯体に導入し、研究を行ってきた。その中では、第2章ではカルボキシレートとビイミダゾールやビイミダゾレートを配位子とする錯体の研究を行った。また、第3章では非架橋型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4\text{L}_2]^{4+}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}$) などの一連の錯体を報告した。この系の錯体をさらに発展させるために、我々は $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4(\text{PBu}_3)_2]^{4+}$ の合成を試みたが、得られた黄色長方形結晶の X 線構造解析を行ったところ $[\text{Rh}(\text{Hbim})\text{Cl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ (**I**) であった。また、ビイミダゾール配位錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{H}_2\text{bim})_2\text{Cl}_2]$ の合成段階の中間物質と 1 M 塩酸水溶液との反応によりオレンジ色の結晶 $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{bim})\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**) が得られた。本章ではこれらの錯体の合成と結晶構造について議論する。

5-2 実験方法

試薬等は第2～4章と同様なものを使用した。

5-2-1 合成

$[\text{Rh}(\text{Hbim})\text{Cl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ (**I**) の合成 : 錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{bim})_4(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0.084 mmol) を三口フラスコに入れ、アルゴン置換した後クロロホルム 5 mL を加え、トリブチルホスフィン (0.21 ml, 0.840 mmol) を注射器で注入し、30 分攪拌後、溶媒を除去し、抹茶黄色固体を得た。この固体をメタノールに溶かし、不純物をろ別した後、ゆっくり濃

縮したところ黄色の柱状結晶が析出した。これをろ過後 24 時間減圧乾燥を行った (56 mg, 93 %). 元素分析:計算値(%) $C_{30}H_{59}Cl_2N_4P_2Rh$: C 50.64, H 8.36, N 7.87; 実測値(%): C 50.37, H 8.37, N 8.05.

$(H_3O)[Rh(H_2bim)Cl_4] \cdot 2H_2O$ (II)の合成: $[Rh_2(O_2CBu)_4]$ (139 mg, 0.24 mmol), H_2bim (175 mg, 1.30 mmol)を 50 mL ナスフラスコに入れ, 1,2-ジクロロエタン(20 mL)を投入すると赤紫色溶液となり, アルゴン下で 24 時間還流すると黒色を経て抹茶色懸濁液へと変化した。ろ過後, 抹茶色固体に 1 M HCl / MeOH を加えると, エメラルドグリーン溶液と白色の沈殿となった。沈殿を濾過し, 濾液を乾固後, メタノールに溶かし, ゆっくり濃縮したところオレンジ色の結晶が析出した。これをろ過後, 24 時間減圧下で乾燥した。元素分析:計算値(%) $C_6H_{13}Cl_4N_4O_3Rh$: C 16.61, H 3.02, N 12.91; 実測値(%): C 16.95, H 3.27, N 12.74.

5-2-2 X線構造回析

I の X線回析データは, Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)を使用マーキュリ CCD 検出器を備えたリガク AFC-7R 回転対陰極回折計で収集した。II の回析データは, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のビームラインで測定した。データ整理とセル精密化は Crystalclear¹ を使用して実施した。構造決定は GUI ソフトウェア Yadokari-XG2009² を用いて行った。すべての構造は直接法 SIR97³ で初期構造を求め, 構造精密化は Shelxl97⁴ により行った。結晶データ及び構造精密化の結果を Table 5-1 に示す。

5-3 結果と考察

錯体 I の構造では, 脱プロトン化したビイミダゾレート($Hbim^-$)リガンドが Rh^{III} イオンにキレート配位し, その向かいに二つの塩化物イオンが結合し, 残った部分にトリブチルホスフィンが 1 つずつ配位してる (Figure 5-1)。金属周りの原子間距離を Table 5-2 に示す。同一平面上にある塩化物イオンとビイミダゾレート環の N からなる X—Rh—X

Table 5-1. Experimental details

Crystal data	I	II
Chemical formula	C ₃₀ H ₅₉ Cl ₂ N ₄ P ₂ Rh	C ₆ H ₁₃ Cl ₄ N ₈ O ₃ Rh
<i>M_r</i>	711.56	442.11
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Triclinic, <i>P</i> -1
Temperature (K)	296	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11.969 (2), 18.725 (3), 16.894 (3)	7.1761 (3), 8.7242 (2), 11.4562 (3)
α, °β, °γ, °	97.233 (3)	85.407 (1), 85.188 (1), 87.464 (1)
<i>V</i> (Å ³)	3756.1 (11)	711.89 (4)
<i>Z</i>	4	2
Radiation type	Mo <i>K</i> α	λ = 0.68890 Å
μ (mm ⁻¹)	0.71	1.32
Crystal size (mm)	0.43 × 0.43 × 0.28	0.08 × 0.08 × 0.08
<i>R</i> _{int}	0.025	0.094
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.649	0.670
Refinement		
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.039, 0.100, 1.12	0.051, 0.147, 1.05

Computer programs: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990), *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

角の合計は 360°である。N1—Rh1—Cl1 が 93.28(5)°, N3—Rh1—Cl2 が 94.18(5)°, Cl1—Rh1—Cl2 が 93.56(2)°だが、N1—Rh1—N3 角度が 78.98(7)°と小さい。アキシカルに配位しているホスフィンがロジウムとなす P1—Rh1—P2 は 176.29(2)°とほぼ直線である。錯体 **I** は類似体錯体[Re(Hbim)Cl₂(PBu₃)₂]とアイソモルファスである。⁵ Figure 5-2 に示すように錯体 **II** は(1/2,1/2,1/2)の対称心で中心として自己組織化水素結合し、二量体を形成している。NH⋯N 水素結合距離は 2.772(3) Å であり、類似体[Re(Hbim)Cl₂(PBu₃)₂]の 2.771(3) Å,⁵ [Re(Hbim)Cl₂(PMe₃)₂]の 2.775(11) Å,⁶ および[Rh₂(Hbim)₂(O₂CR)₂(PPh₃)₂]の R = Pr : 2.774(7) Å に近い値である。

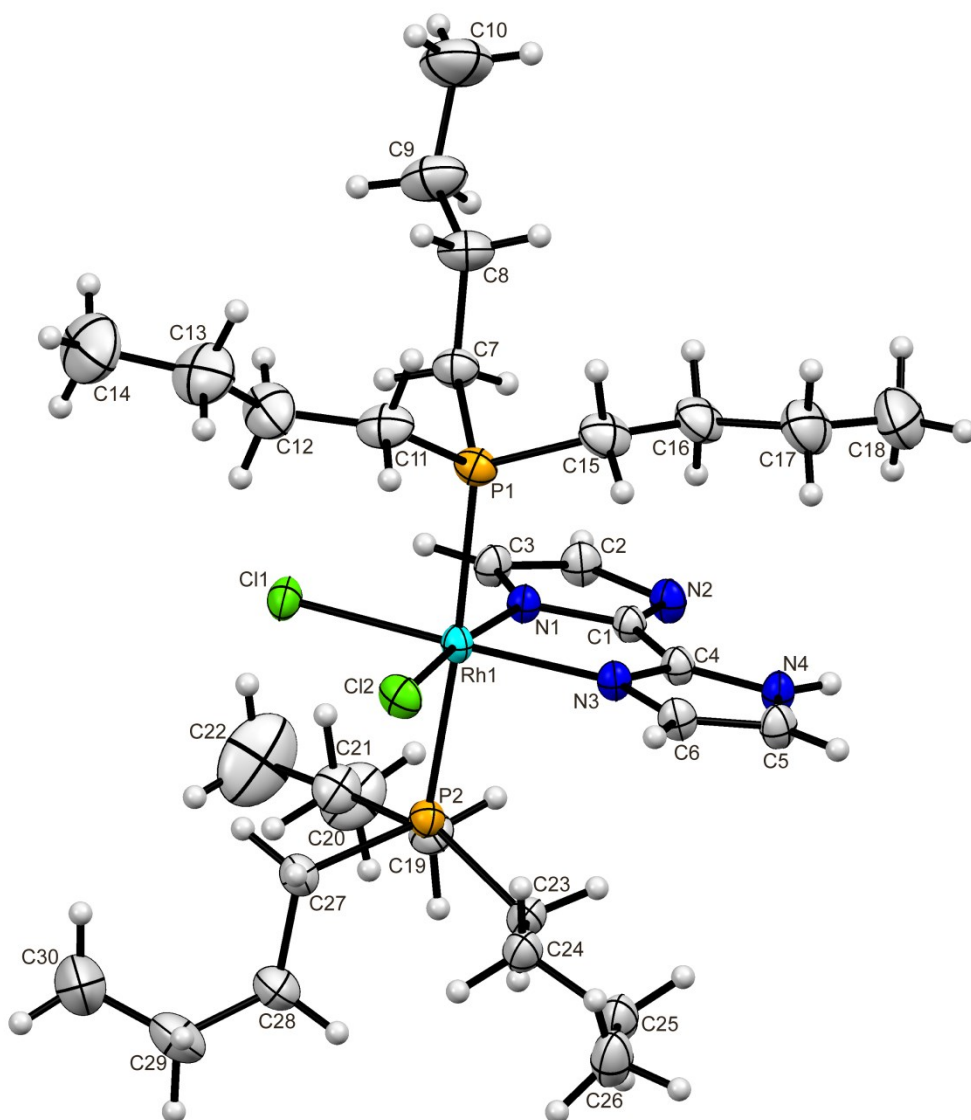


Figure 5-1. The molecular structure of **I**, showing the atomlabelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

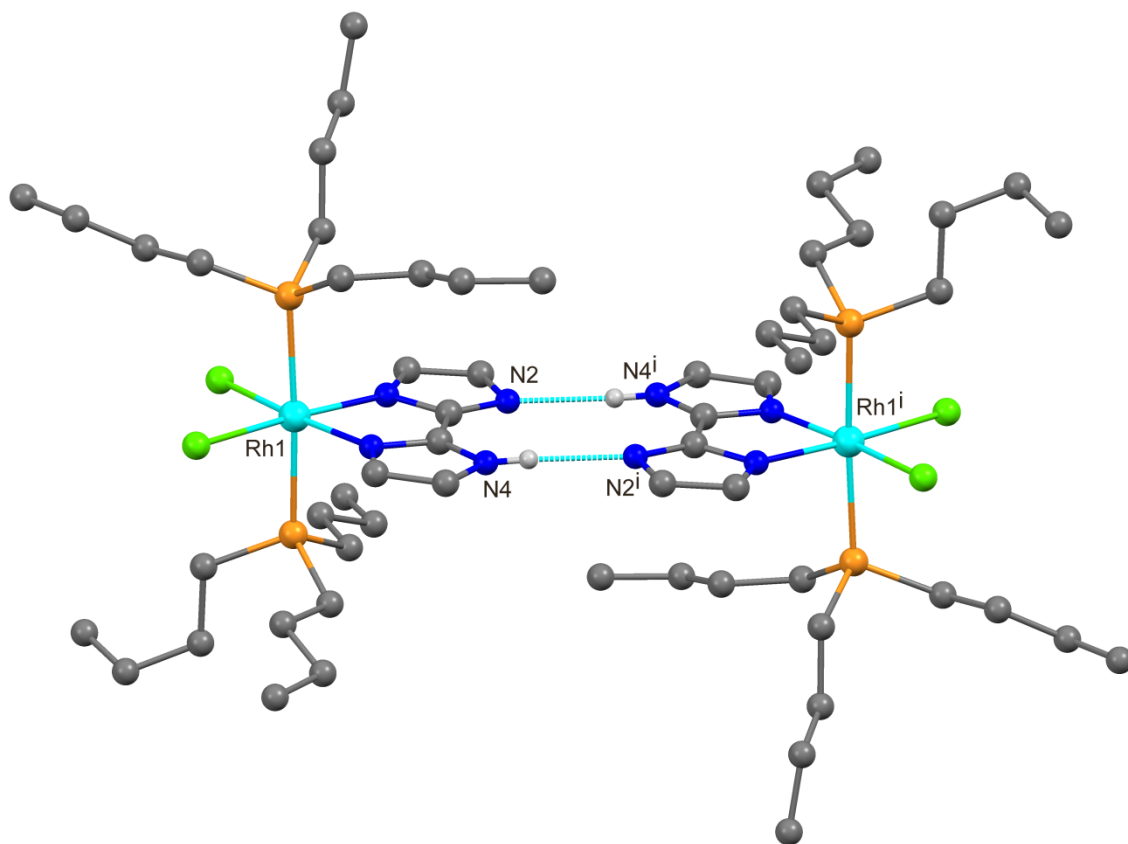


Figure 5-2. The hydrogen-bonded dimer structure of **II**. H atoms except NH have been omitted for clarity. [Symmetry code: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$].

錯体 **II** は三斜晶系空間群 $P-1$ で結晶化した。**II** の構造を Figure 5-3 に示す。ピイミダゾールキレート配位子を有するアニオン性ロジウム単核錯体は、残りの配位座に塩化物イオンが配位している。金属周りの結合距離と水素結合パラメーターを Table 5-2 と Table 5-3 にまとめてある。金属周りの結合距離は錯体 **I** と比較すると、Rh—N 結合距離がわずかに短く、Rh—Cl 結合距離はやや長い。N1—Rh1—Cl2 ($94.13(5)^\circ$)、N3—Rh1—Cl1 ($94.18(5)^\circ$)と Cl1—Rh1—Cl2($91.62(2)^\circ$)は錯体 **I** の対応する角度に類似している。

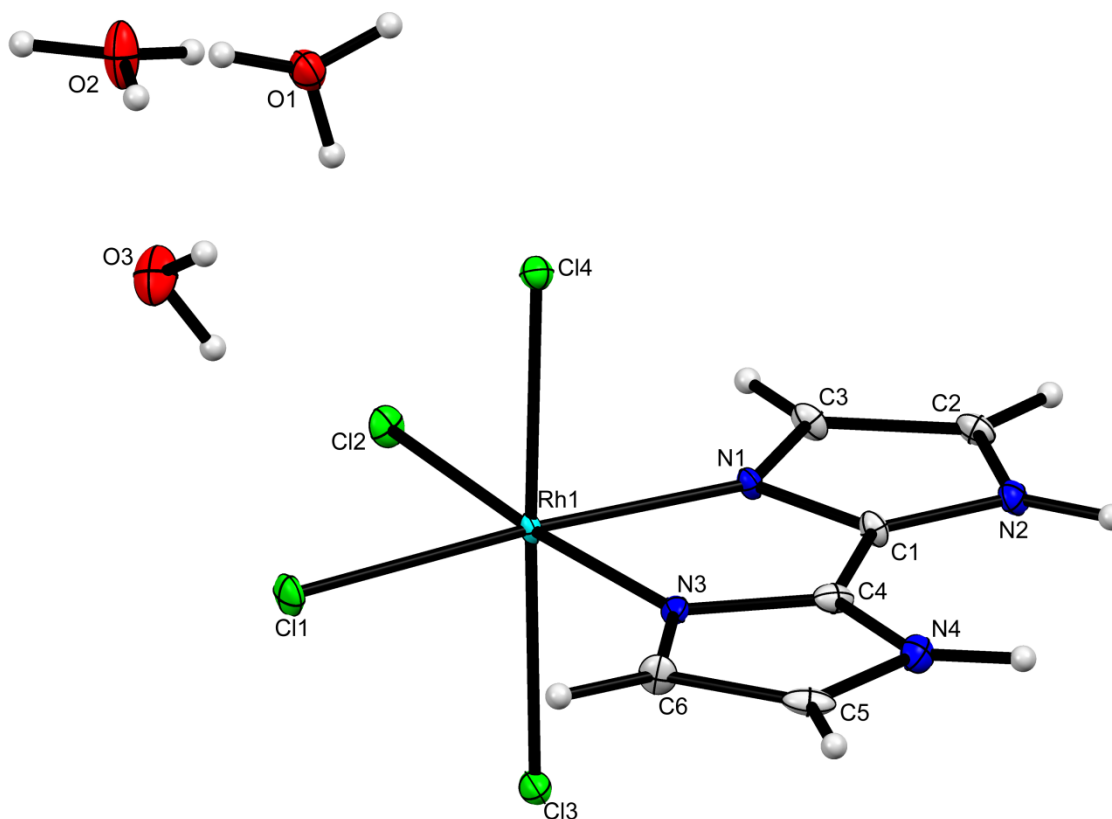


Figure 5-3. The molecular structure of **II**, showing the atomlabelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

錯体 **II** は a 軸に沿って二次元の形成をサポートしている [symmetry code: (iii) $x + 1, y, z$](Figure 5-4). ビイミダゾール配位子の NH 基は、隣接するアニオン性錯体の塩素原子と $N4H \cdots Cl3^i$, $N2H \cdots Cl3^i$ および $N2H \cdots Cl4^{ii}$ の水素結合を形成し、 a 軸に沿って一次元鎖を形成している [symmetry code: (i) $-x, -y+1, -z+1$. (ii) $x + 1, -y + 1, -z + 1$]. 結晶中に 3 つの酸素原子があり、差フーリエマップから O1 と O2 に H_3O^+ がディスオーダーしており、O3 が水分子と考えられる。これらは、錯体イオン、および H_3O^+ と H_2O 間で水素結合しており、一次元鎖を三次元的に結びつけている [symmetry code: (iv) $-x + 1, -y, -z$. (v) $-x + 1, -y + 1, -z$].

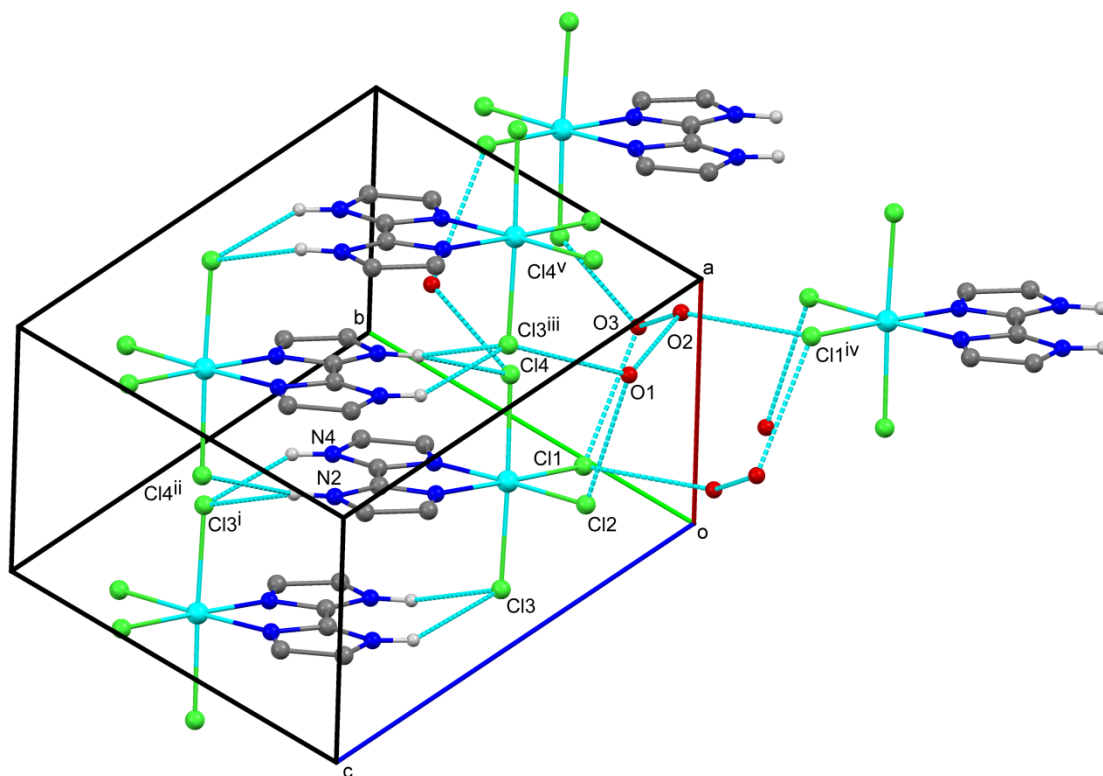


Figure 5-4. The hydrogen-bonded dimer structure of **II**. H atoms except NH have been omitted for clarity. [Symmetry code: (i) $-x, -y+1, -z+1$. (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$. (iii) $x+1, y, z$. (iv) $-x+1, -y, -z$. (v) $-x+1, -y+1, -z$].

Table 5-2. Selected bond lengths (Å) for **I** and **II**

I			
Rh1—N1	2.0322 (18)	Rh1—Cl2	2.3634 (7)
Rh1—N3	2.0538 (19)	Rh1—P2	2.3657 (7)
Rh1—Cl1	2.3450 (7)	Rh1—P1	2.3732 (7)
II			
Rh1—N1	2.024 (3)	Rh1—Cl2	2.3497 (8)
Rh1—N3	2.021 (3)	Rh1—Cl3	2.3627 (9)
Rh1—Cl1	2.357 (1)	Rh1—Cl4	2.3363 (9)

Table 5-3. Hydrogen-bond geometry (Å, °) for **I** and **II**

I				
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N4—H4 \cdots N2 ⁱ	0.80 (3)	1.98 (3)	2.772 (3)	176 (3)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

II				
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H1 \cdots Cl3 ⁱ	0.88 (2)	2.626 (2)	3.375 (2)	143 (3)
N4—H4 \cdots Cl3 ⁱ	0.88 (2)	2.442 (2)	3.216 (2)	125 (3)
N2—H2 \cdots Cl4 ⁱⁱ	0.88 (2)	2.846 (2)	3.437 (2)	146 (3)

Symmetry code: (i) $-x, -y+1, -z+1$. (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

REFERENCES

1. Molecular Structure Corporation & Rigaku Corporation. *Crystal Clear. Version 1.4*. MSC, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX 77381-5209, USA, and Rigaku Corporation, 3-9-12 Akishima, Tokyo 196-8666, Japan **2008**.
2. Wakita, K. *Yadokari-XG. Software for Crystal Structure Analyses*, **2001**. Release of Software (Yadokari-XG 2009) for Crystal Structure Analyses, Kabuto, C.; Akine, S.; Nemoto, T.; Kwon, E., *J. Cryst. Soc. Jpn.* **2009**, *51*, 218.
3. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R., *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
4. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
5. Tadokoro, M.; Inoue, T.; Tamaki, S.; Fujii, K.; Isogai, K.; Nakazawa, H.; Takeda, S.; Isobe, K.; Koga, N.; Ichimura, A.; Nakasuji, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938-5942.
6. Fortin, S.; Fabre, P.-L.; Dartiguenave, M.; Beauchamp, A. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3520.

第6章 総括

金属錯体モジュールは直接的にあるいはリンク分子・イオン，水素結合， π - π 相互作用のような間接的な相互作用により，集積化した錯体が金属を規則的に並べることにより，特異的な物性，導電性，磁気特性，光化学などの新奇特性を発現する可能性が期待されている．本研究では，金属原子にキレート配位することができ，強い分子間水素結合能を有するビイミダゾール(H_2bim)配位子と，配位子を変化させることにより最高被占軌道 (HOMO) を変更できる集積金属錯体の有用なモジュールであるロジウム複核錯体を組み合わせることで，新奇な構造や性質をもつ錯体を見出すことができた．特に，脱プロトン化したビイミダゾレート配位子とする錯体の二量体の電気化学的性質が興味深い．

第2章では，ビイミダゾール配位ロジウム複核錯体 $[Rh_2(O_2CR)_2(H_2bim)_2Cl_2]$ ($R = Bu$ ($[1Cl_2]$), Pr ($[2Cl_2]$)), $[Rh_2(O_2CBu)_2(H_2bim)_2](PF_6)_2$ ($[1](PF_6)_2$), $[Rh_2(O_2CBu)_2(H_2bim)_2(PPh_3)_2](PF_6)_2$ ($[1](PPh_3)_2](PF_6)_2$), $[Rh_2(O_2CPr)_2(H_2bim)_2(PPh_3)_2]Cl_2$ ($[2](PPh_3)_2]Cl_2$)の合成を行った．さらに，配位したビイミダゾールの脱プロトン化に成功し，ビイミダゾレート($Hbim^-$)が配位した四重水素結合ロジウム複核錯体二量体 $[Rh_2(O_2CR)_2(Hbim)_2(PPh_3)_2]_2$ ($R = Bu$ ($[1'(PPh_3)_2]_2$), Pr ($[2'(PPh_3)_2]_2$))を得ることができ，X線結晶構造を行い，新奇環状型四重水素結合錯体であることを明らかにした．二量体錯体 $[1'(PPh_3)_2]_2$ が相補的水素結合したビイミダゾレート配位子間には非共平面にもかかわらず，比較的安定な混合原子価状態を示している．混合原子価錯体の酸化種を三つのモデル $\{[Rh_2(O_2CMe)_2(Hbim)_2(PMe_3)_2]_2\}^+$ ， $[Rh_2(O_2CMe)_2(H_2bim)(Hbim)(PMe_3)_2][Rh_2(O_2CMe)_2(Hbim)(bim)(PMe_3)_2]^+$ ，および $[Rh_2(O_2CMe)_2(H_2bim)_2(PMe_3)_2][Rh_2(O_2CMe)_2(bim)_2(PMe_3)_2]^+$ ($[3][3'']^+$) に仮定した理論計算の結果， $[3]^{2+}[3'']^-$ として構造最適化することができた．これは混合原子価状態がプロトン-電子連動であることを示唆している．酸化種はCVの時間スケールで安定しているが，単離

することはできなかった。これは酸化されることにより錯体 $[1'(PPh_3)_2]_2$ の HOMO である σ (Rh—Rh)から電子が取り去られ, Rh—Rh 結合が弱くなることが原因と考えられる。安定かつ丈夫なビイミダゾレート配位ロジウム複核錯体を得るためには, 架橋配位子をカルボン酸から π 供与性が強い架橋配位子(例えば、アミデート、アミジネートなど)への変換, あるいはロジウム以外の遷移金属にすることが必要である。

第3章では, 様々なアキシアル配位子と一般的な無機アニオンを有する新奇非架橋ロジウム複核錯体の8つの新しい構造を決定した。I-Vの各錯体ユニットはロジウム複核錯体の単量体, ロジウム複核錯体の二量体を有する VI と VII, およびロジウム複核錯体の1次元鎖を有する VIII である。これらの錯体では, ビイミダゾール配位子とアキシアル配位子が水素結合一次元, 二次元または三次元構造を構築するために重要な役割を果たしている。アキシアル配位子上に OH を有する錯体 I, II と III はカウンターアニオンとの水素結合によって, 1次元あるいは2次元集積構造を構築している。錯体 IV はディスクリートな水素結合ユニット $[Rh_2(H_2bim)_4(DMF)_2](BF_4)_4$ から成る。錯体 V, VI と VIII は H 供与体でない N-ドナー性アキシアル配位子と SiF_6^{2-} イオンを有している。 SiF_6^{2-} 塩は反応溶液に添加していなかったが, 塩基性溶液中で BF_4^- の加水分解により生成した F⁻イオンがガラス(SiO_2)と反応し生成したものであると考えられる。VI の構造では, SiF_6^{2-} イオンのみがロジウム複核錯体の二量体を連結し, ClO_4^- イオンは連結していない。VI と同様の反応をプラスチック容器で行ったところ, ClO_4^- イオンのみを有する構造 VII を得た。VII の構造では, 対称心で関連付けられる2つの ClO_4^- イオンが, VI における SiF_6^{2-} と同様のサイトを占有し, 同様の二次元構造を形成する。錯体 V は, 四つの SiF_6^{2-} イオンと水素結合しているロジウム複核錯体と二つのロジウム複核錯体から水素結合を受けている SiF_6^{2-} イオンが三重相互貫入ネットワークを有する三次元的に接続されたダイヤモンド構造を示している。ロジウム複核錯体のねじれ形配座, アニオンの大きさ, およびアニオンに対するカチオンの比率が二次元あるいは三次元集積構造を

構築する上に重要なポイントであろう。これらの集積錯体には混合原子価状態が観測されなかった。金属を規則的に並べ、機能性の集積錯体を構築するために金属イオン上の d 電子がお互いに相互作用を有する錯体への合成展開が必要である。

第 4 章では、八重水素結合錯体二量体 $[\mathbf{1}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\mathbf{1}]_2(\text{Tere})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とモノマー $[\mathbf{1}](\text{PhCO}_2)_2$ は $[\mathbf{1}]\text{Cl}_2$ の MeOH 溶液にそれぞれ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2Tere と NaPhCO_2 の水溶液を加えることにより得た。二量体 $[\mathbf{1}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造は 2 つのロジウム複核錯体がシュウ酸イオンを介して $\text{NH} \cdots \text{O}$ 水素結合によって連結された二量体である。それぞれの H_2bim 環の 2 つの N はシュウ酸イオンの $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 部分と水素結合していた。1 つの N がシュウ酸イオンの 2 つの O と、もう 1 つは 1 つの O と水素結合している。一方、二量体 $[\mathbf{1}]_2(\text{Tere})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は H_2bim 環の 2 つの N がそれぞれテレフタル酸イオンの $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 部分の異なる O と水素結合している。これらの錯体の CH_2Cl_2 中の電子スペクトルは高濃度では錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ の電子スペクトルに近く、低濃度では $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ のスペクトルに近い会合状態を示していた。しかし、詳細な平衡状態を明らかにすることはできなかった。サイクリックボルタンメトリーでは二量体間での段階的な酸化還元波は見られなかったが、 PF_6^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Tere}^{2-} \approx \text{PhCO}_2^-$ の順に負側に酸化電位がシフトしており、これは会合状態の違いによるものと考えられる。

第 5 章では、ビイミダゾール配位ロジウム複核錯体の合成段階で派生した単核ロジウム錯体 $[\text{Rh}(\text{Hbim})\text{Cl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ (**I**) と $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{bim})\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**) について述べられている。錯体 (**I**) は、脱プロトン化したビイミダゾレート (Hbim) リガンドが Rh^{III} イオンにキレート配位し、その向かいに二つの塩化物イオンと結合し、残った部分にトリブチルホスフィンが一つずつ配位した構造である。類似のレニウム錯体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PBu}_3)_2(\text{Hbim})]_2$ はサイクリックボルタンメトリーにおいて連続的な酸化還元波が観測されるが、錯体 (**I**) では見られなかった。錯体 (**II**) はビイミダゾールキレート配位子を有するアニオン性ロジウム

単核錯体で、ビイミダゾール配位の残りの配位座に塩化物イオンが配位している。

以上の検討結果から、ビイミダゾールを配位子とするロジウム錯体ではロジウム錯体ユニットがいくつのカウンターイオンと容易に水素結合することができ、環状型二量体や二次元あるいは三次元などの豊富な種類の集積構造を構築することができることを明らかにした。

最近では、ビイミダゾール系を配位子とする金属錯体が多く集積構造を構築し、タンパク質や複雑なプロトン伝導体の結晶構造の解明に向けて大きな期待を寄せられている。特異的な物性を発見することが期待できる集積金属錯体と生命体においてプロトン-電子連動系が重要な反応であることから、本研究で得られた結果は、錯体化学のみならず、様々な電子移動系の研究発展に貢献することを期待している。

原著論文リスト

Mixed Valency in Quadruple Hydrogen-bonded Dimers of Bis(biimidazolate)dirhodium Complexes

Jin-Long, Yuki Matsuda, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara
Inorg. Chem. **2015**, *54*, 2331-2338.

(第2章に記載)

Assembled structures of tetrakis(biimidazole)dirhodium complexes hydrogen-bonded with common inorganic anions

Jin-Long, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara
Acta Crystallogr. **2014**, *B70*, 1006-1019.

(第3章に記載)

Syntheses and Properties of Rhodium Dinuclear Complexes with Biimidazole Ligand dimerized by hydrogen bonding via a counter ion

Jin-Long, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara
in preparation

(第4章に記載)

Crystal structure of dichlorido[2-(1*H*-imidazol-2-yl- κN^3)imidazolato- κN]bis(tri-*n*-butylphosphane- κP)rhodium(III)

Jin-Long, Masahiro Ebihara
Acta Crystallogr. **2014**, *E70*, 362-364.

(第5章に記載)

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始暖かい激励とご指導、ご鞭撻を頂いた岐阜大学工学部教授 海老原 昌弘 先生に心より厚く感謝申し上げます。また、多大な助言、指導を頂きました岐阜大学工学部准教授 植村 一広 先生に心より感謝申し上げます。

当大学で実験に使用しましたビイミダゾール配位子をいただき、未熟な私に研究の筋道をして頂くとともに、研究を継続するなかで様々なご指導とご助言を頂きました東京理科大学理学部教授 田所 誠 先生に心より感謝いたします。

放射光 X 線回折データの測定では、韓国浦項工科大学校教授 河野 正規 先生、小島 達彦 博士に大変お世話になりました。また、本研究の一部の放射光 X 線回折データは日本高エネルギー加速器研究機構(KEK)の共同利用実験 2014p004 で行いました。大変お世話になりましたことに深く感謝いたします。

本研究の理論計算にあたり有意なご助言と計算環境を提供して頂きました岐阜大学地域科学部教授 和佐田 裕昭 先生、岐阜大学地域科学部准教授 橋本 智裕 先生、岐阜大学地域科学部准教授 神谷 宗明 先生に大変お世話になり、深く感謝いたします。計算は自然科学研究機構岡崎共同研究施設計算科学研究センターの施設利用で行いました。厚く御礼申し上げます。

さらに、研究室の生活を共に過ごした海老原研究室に所属される皆様に感謝いたします。

最後に、これまで温かく見守りそして辛抱強く支援して下さった妻と両親に対しては深く感謝の意を表して謝辞と致します。